Serie : B
N° d'ordre : 32
N° de série : 31
N° d'ordre au C N R S : A05822

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES
UER : Structure et propriétés de la matière

pour obtenir

Le titre de : Docteur - ingénieur

par

Michel LE CONTELLEC

Sujet de la thèse : MODIFICATIONS APPORTEES AUX PROPRIETES ELECTRIQUES DE COUCHES MINCES DE BISMUTH PAR UNE DEFORMATION ET UN ALLIAGE AVEC L'ANTIMOINE.
ROLE DE CES DEUX FACTEURS SUR LES EFFETS DE TAILLE QUANTIQUES

Soutenue le 22 Juin 1971 devant la Commission d'Examen

MM. LE BOT : Président
SCHMOUKER : Examinateur
COLIN : Examinateur
LE TRACON : Examinateur

Serie : B

N° d'ordre : 32

N° de série : 31

N° d'ordre au C N R S : A05822

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

UER : Structure et propriétés de la matière

pour obtenir

Le titre de : Docteur - ingénieur

par

Michel LE CONTELLEC

Sujet de la thèse : MODIFICATIONS APPORTEES AUX PROPRIETES ELECTRIQUES DE COUCHES MINCES DE BISMUTH PAR UNE DEFORMATION ET UN ALLIAGE AVEC L'ANTIMOINE. ROLE DE CES DEUX FACTEURS SUR LES EFFETS DE TAILLE QUANTIQUES

Soutenue le 22 Juin 1971

devant la Commission d'Examen

MM. LE BOT : Président

SCHMOUKER : Examinateur

COLIN : Examinateur

LE TRAON : Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.

Professeurs Honoraires

M. ANTOINE L.
M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J.C.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. LIEUTAUD M.
M. NEDELEC J.C.
M. VERJUS J.P.
M. TRILLING L.

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J.Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST

M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P.Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M.A.

Chimie

M. VENE J.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIER R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.

M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. TALLEC A.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)

M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
M. MAGNE F.
Melle GOAS G.

Mme LEMOINE C.

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.

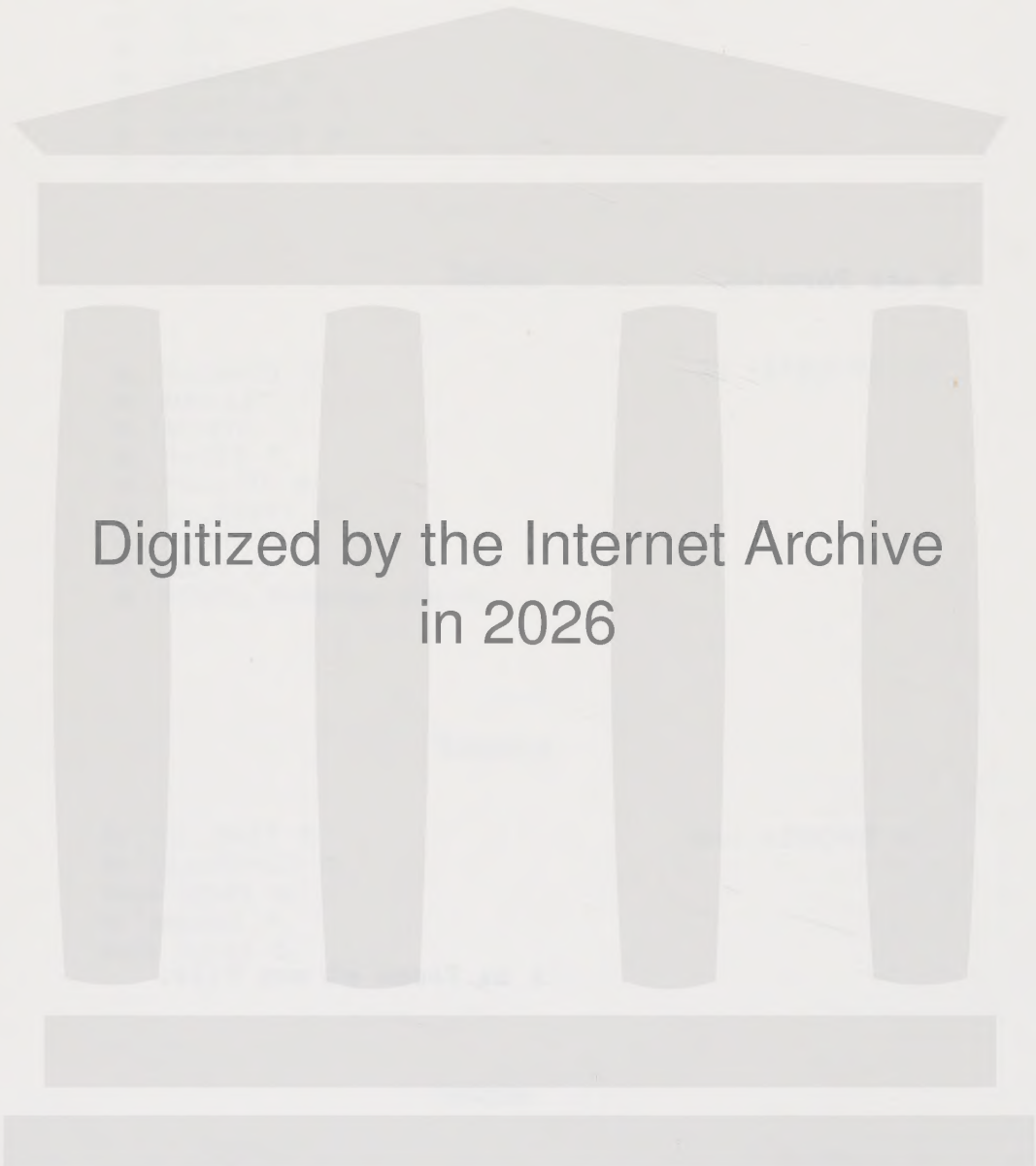
M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Conseiller Administratif des Services Universitaires

M. R. BOURDIGUEL

A mes Parents.

A ma Femme et mon Fils.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552709_0039

Cette étude a été effectuée dans les Laboratoires du Centre National d'Etudes des Télécommunications à LANNION.

Je remercie Monsieur le Directeur du C.N.E.T et Monsieur CAMUS, Ingénieur chargé du Groupement C.P.M, pour les facilités qu'ils m'ont accordées dans la réalisation de ce travail.

Les travaux de Monsieur LE TRAON ont largement facilité l'aboutissement de cette étude. Sa collaboration et les encouragements qu'il m'a prodigués ont contribué à me donner le goût de la recherche. Je suis heureux qu'il est accepté de participer à mon jury et je l'en remercie.

Je remercie Monsieur le Professeur SCHMOUKER pour ses nombreux conseils lors de la rédaction de ce manuscrit. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur LE BOT et à Monsieur COLIN, d'avoir accepté de prendre connaissance de ce travail et de le juger.

Je tiens à remercier Monsieur COMBET, Ingénieur chargé du Département P.M.T pour ses nombreux conseils et les fructueuses discussions que nous avons eues au cours de ce travail.

Ma gratitude s'exprime également à Monsieur MINET, Ingénieur chargé du Département F.M.I ; sa bienveillance à mon égard m'a permis de mener cette étude à son terme.

Je tiens maintenant à remercier tous mes amis de laboratoire : Messieurs AUREGAN et CHOUAN qui m'ont rendu de nombreux services et tout particulièrement Monsieur RICHARD dont la compétence et l'intérêt qu'il a porté à mes travaux me furent précieux pour l'aboutissement de cette étude.

Je remercie enfin tous ceux et celles qui m'ont apporté leurs concours matériel : Madame GARNIER pour la réalisation des caches photogravées, Madame RIOU pour les analyses chimiques, le bureau de dessin et l'atelier de mécanique.

Je remercie Mademoiselle MICOT et Monsieur LE PANNETIER pour les qualités de leurs travaux de dactylographie et d'impression.

T A B L E des M A T I E R E S

INTRODUCTION -

CHAPITRE I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

1. Structures cristallographique et électronique du bismuth
   1.1 - Structure cristalline
   1.2 - Structure électronique
2. Modifications de la structure de bandes
   2.1 - Modifications par l'addition d'antimoine
   2.2 - Modifications par les effets liés à l'état de couche mince
      2.2.1 - Quantification de l'énergie transverse
      2.2.2 - Passage à l'état semi-conducteur
   2.3 - Modifications apportées par une déformation

CHAPITRE II - PREPARATION ET STRUCTURE DES COUCHES

1. Préparation des couches
   1.1 - Dispositif d'évaporation
      1.1.1 - Groupe de pompage
      1.1.2 - Sources d'évaporation
   1.2 - Contrôle de l'évaporation par analyseur de gaz quadripolaire
      1.2.1 - Relation entre le courant ionique et la vitesse d'évaporation
      1.2.2 - Etalonnage de l'analyseur
   1.3 - Réalisation d'alliages bismuth-antimoine
      1.3.1 - Position du problème
      1.3.2 - Contrôle de la composition
      1.3.3 - Réalisation pratique d'une évaporation

2. Structure des couches
   2.1 - Etude des couches par microscopie et diffraction électronique

2.1.1 - Structure des couches
2.1.2 - Diffraction électronique
2.2 - Contrôle chimique de la composition

CHAPITRE III - DISPOSITIFS DE MESURES

1. Mesure du coefficient de jauge
1.1 - Dispositif d'application de la déformation
1.2 - Montage pratique
1.3 - Phénomène de relaxation et calcul du coefficient de jauge
1.4 - Mesure de la variation de résistance
2. Mesures de conductivité et d'effet Hall
2.1 - Géométrie des dépôts
2.2 - Dispositif de mesures à basse température
2.3 - Recuit des dépôts

CHAPITRE IV - ETUDE DES COUCHES NON QUANTIFIEES

1. Elastorésistance de couches minces de bismuth
1.1 - Coefficients d'élastorésistance d'une couche mince orientée
1.2 - Influence de la texture sur la variation du recouvrement de bandes
1.3 - Influence des mobilités sur la valeur du coefficient de jauge de couches minces de bismuth
2. Passage à l'état semi-conducteur dans les couches de bismuth-antimoine non quantifiées
2.1 - Résultats expérimentaux
2.1.1 - Mesure de conductivité et d'effet Hall
2.1.2 - Mesure d'élastorésistance
2.2 - Mise en évidence du passage à l'état semi-conducteur
2.2.1 - Détermination de la bande interdite à partir des mesures de conductivité
2.2.2 - Variation de la bande interdite en fonction du pourcentage.
2.2.2.1 - Influence d'un recuit

2.2.2.2 - Interprétation du maximum observé dans la courbe $E_g = f$ (% Sb)
2.2.3 - Variation du coefficient de jauge en fonction du pourcentage d'antimoine
2.2.4 - Variation de la constante de Hall

CHAPITRE V - EFFETS LIES A LA QUANTIFICATION DU MOUVEMENT TRANSVERSE DES ELECTRONS ET DES TROUS DANS LES COUCHES MINCES DE BISMUTH ET DE BISMUTH-ANTIMOINE

1. Effets de taille quantiques dans l'élastorésistance de couches minces de bismuth
1.1 - Résultats expérimentaux
1.1.1 - Coefficient de jauge en fonction de l'épaisseur
1.1.2 - Variation du coefficient de jauge en fonction de la flèche
1.2 - Interprétation des résultats
1.2.1 - Interprétation de la variation du coefficient de jauge en fonction de l'épaisseur
1.2.1.1 - Couche d'épaisseur d inférieure à d_o
1.2.1.2 - Couche d'épaisseur d supérieure à d_o
1.2.2 - Variation du coefficient de jauge en fonction de la contrainte
2. Mesures de conductivité de couches minces de bismuth et de bismuth-antimoine en cours d'évaporation
2.1 - Méthode expérimentale
2.2 - Couche conductivité-épaisseur d'une couche mince de bismuth
2.3 - Effets de taille quantiques dans les couches de bismuth-antimoine

CONCLUSION -

BIBLIOGRAPHIE -

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES -

C H A P I T R E - I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I N T R O D U C T I O N

Le bismuth est un semi-métal, c'est-à-dire qu'il se caractérise par une faible valeur de recouvrement entre les bandes de valence et de conduction, ce qui entraine l'existence d'un petit nombre de porteurs et facilite la mise en évidence d'effets de taille quantiques dans les couches dont l'épaisseur est inférieure à quelques milliers d'Angstroems.

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont permis de définir la structure de bandes du bismuth massif et de déterminer les modifications de ses propriétés lorsqu'il est soumis à une déformation ou lorsqu'on réalise un alliage avec l'antimoine.

Il nous a paru intéressant d'étudier la modification de la structure de bandes par ces deux facteurs dans le cas où le matériau est en couche mince et plus particulièrement leurs influences sur les effets de taille quantiques.

Dans un premier chapitre nous ferons une synthèse des principaux résultats connus actuellement dans ce domaine. Nous indiquerons ensuite la méthode de préparation des couches de bismuth et de bismuth-antimoine, et plus particulièrement un contrôle d'évaporation original permettant d'obtenir de façon reproductible des couches de composition et d'épaisseur données. Les dispositifs de mesures seront décrits au chapitre III. Les chapitres suivants rendront compte de nos résultats dans le domaine des couches d'épaisseur suffisamment grande pour négliger la quantification des niveaux d'énergie (chapitre IV) et dans le domaine des couches très minces pour lequel nous avons mis en évidence les effets de taille quantiques, notamment par des mesures d'élastorésistance (chapitre V).

1 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET ELECTRONIQUE DU BISMUTH -

1.1 - Structure cristalline -

Le bismuth est un élément du groupe V ($6s^2$; $6p^3$). Il cristallise dans le système rhomboédrique et possède :

- un axe d'ordre 3
- 3 axes d'ordre 2 perpendiculaires à l'axe d'ordre 3
- 1 centre d'inversion

Sa classe cristalline est R $\bar{3}$ m.

La maille rhomboédrique peut être représentée dans le système hexagonal (figure 1).

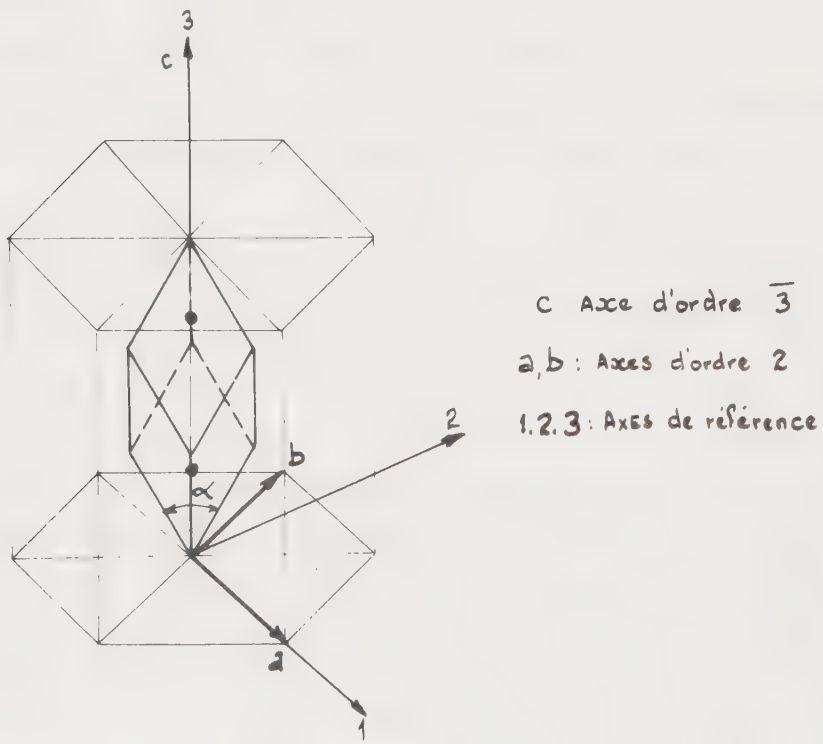


Figure 1 : Structure cristalline du bismuth. Les paramètres de cette maille hexagonale sont :

a = 4,54 Å et c = 11,84 Å

L'angle α = 57° 14 du rhomboèdre fait que le système cristallin du bismuth est voisin du système cubique (pour le système cubique α= 60°).

1.2 - Structure électronique -

La surface de Fermi des électrons se compose de 3 ellipsoïdes de révolution centrés autour des axes secondaires ; la relation de dispersion s'écrit (1) :

$$2\, m_o\, E_F^e = \alpha_1\, p_1^2 + \alpha_2\, p_2^2 + 2\,\alpha_{23}\, p_2\, p_3 + \alpha_3\, p_3^2$$

α_i : composante de l'inverse du tenseur des masses efficaces

m_o : masse de l'électron libre

E_F^e : énergie de Fermi des électrons

p_i : composante de la quantité de mouvement

Les axes 1,2 et 3 sont ceux définis sur la figure 1 : 1 est un des axes secondaires, 3 l'axe trigonal, 2 perpendiculaire à 1 et 3.

Ces trois ellipsoïdes se déduisent l'un de l'autre par une rotation de $\pm \frac{2\pi}{3}$.

Nous avons :

$$\alpha^{-1} = m_e^* = \begin{pmatrix} m_{e1}^* & 0 & 0 \\ 0 & m_{e2}^* & m_{e4}^* \\ 0 & m_{e4}^* & m_{e3}^* \end{pmatrix}$$

avec les valeurs de masses efficaces données par BHARGAVA (2) :

$m_{e1}^* = 0{,}0049\ m_o$ $\quad m_{e2}^* = 1{,}2\ m_o$ $\quad m_{e3}^* = 0{,}012 m_o$ $\quad m_{e4}^* = 0{,}196\ m_o$

La densité totale d'électrons est voisine de $3 \times 10^{17}/cm^3$ à 4,2 K.

La surface de Fermi des trous est ellipsoïdale et de révolution autour de l'axe d'ordre 3 ; la relation de dispersion est encore parabolique et s'écrit :

$$2\, m_o\, E_F^t = \beta_1 (p_1^2 + p_2^2) + \beta_3\, p_3^2$$

E_F^t : énergie de Fermi des trous.

La symétrie d'ordre 3 fait que : $\beta_1 = \beta_2$

Nous avons :

$$\beta^{-1} = m_t^* = \begin{bmatrix} m_{t1}^* & 0 & 0 \\ 0 & m_{t1}^* & 0 \\ 0 & 0 & m_{t3}^* \end{bmatrix}$$

Les valeurs des masses efficaces des trous sont (1) :

$m_{t1}^* = 0{,}068\ m_o$ et $m_{t3}^* = 0{,}76\ m_o$

Il est à noter que le modèle éllipsoïdal-parabolique ainsi défini est un modèle simplifié, pour être rigoureux il faudrait tenir compte des formes exactes des surfaces de Fermi (3) (modèle ellipsoïdal-non-parabolique, modèle non ellipsoïdal-non-parabolique).

Le bismuth est un matériau compensé, c'est-à-dire qu'il y a égalité du nombre d'électrons et de trous.

Le modèle de bandes généralement admis pour le bismuth est schématisé sur la figure 2.

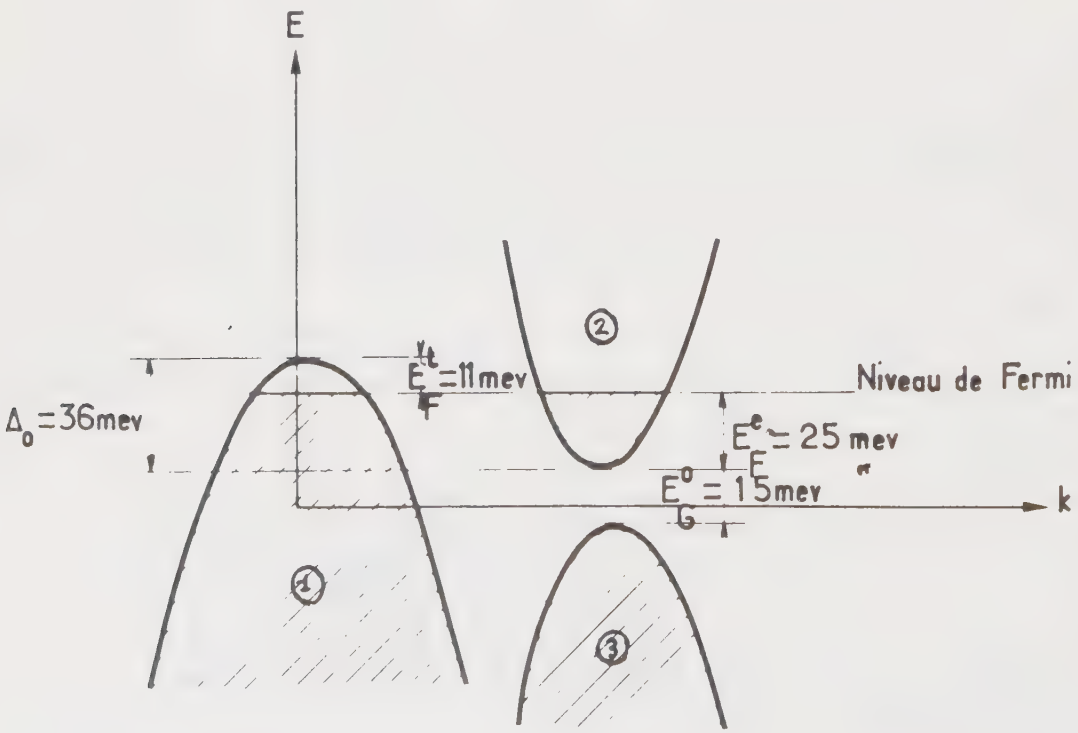


Figure 2 : Schéma de bandes du bismuth.

La faible valeur du recouvrement des bandes de valence et de conduction entraine l'existence à basse température d'un petit nombre de porteurs ; cela confère au bismuth son caractère semi-métallique.

Les valeurs des différentes énergies caractéristiques sont indiquées sur la figure 2 ; la valeur du recouvrement Δ_o ainsi que celle de la bande interdite E_g^o entre les bandes 2 et 3 sont voisines de kT à la température ambiante (kT = 25,88 meV pour T = 300 K).

Le bismuth se caractérise donc essentiellement par un petit nombre de porteurs et une forte anisotropie des masses efficaces entre l'axe trigonal et les axes secondaires, ce qui entraine une forte dépendance des propriétés de transport en fonction de l'orientation.

2 - MODIFICATIONS DE LA STRUCTURE DE BANDES -

De nombreuses études sur les propriétés électriques du bismuth ont permis de le caractériser du point de vue de sa structure de bandes. L'appartenance du bismuth au groupe V et son caractère semi-métallique en font un matériau de choix pour modifier cette structure ; nous allons envisager les modifications apportées par : l'addition d'antimoine, les effets liés à l'état de couche mince et l'effet d'une déformation.

2.1 - Modifications par l'addition d'antimoine -

Un certain nombre d'études (4-5) ont été faites sur des alliages du type IV - V à base de bismuth (Bi-Pb, Bi-Sn) où l'élément du groupe IV se présente comme un accepteur et sur des alliages du type V-VI (Bi-Te, Bi-Se) où l'élément du groupe VI joue le rôle de donneur. Nous avons choisi de réaliser des alliages Bi-Sb du type V-V pour plusieurs raisons :

- l'antimoine étant un élément du groupe V, il ne modifie pas l'égalité du nombre d'électrons et de trous.
- l'antimoine et le bismuth forment une solution solide quelle que soit la composition de l'alliage (figure 3).
- la maille cristalline des alliages Bi-Sb reste un rhomboèdre ; il y a seulement une variation des paramètres a et c de la maille.

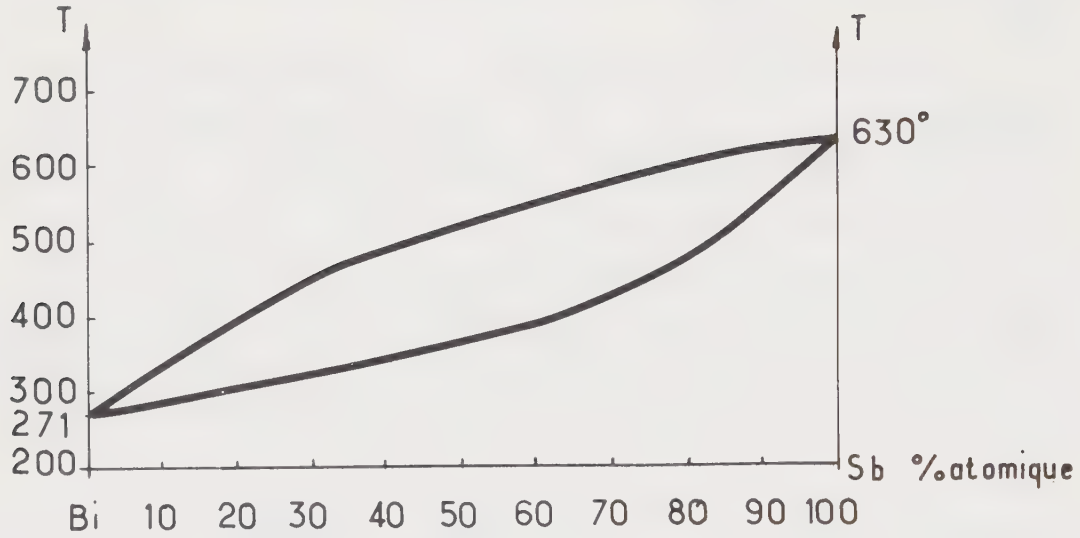


Figure 3 : Diagramme binaire Bi-Sb

Dans le domaine de pourcentage que nous avons étudié ($0 < \%\ Sb - < 30\ \%$; nous ne parlerons dans ce texte que de pourcentage atomique) la structure des bandes d'énergie varie de façon remarquable en fonction du pourcentage x d'antimoine. Alors que les bandes de valence et de conduction du bismuth se recouvrent, ce recouvrement diminue quand x augmente et s'annule pour une valeur x_{sc} comprise entre 5 et 8 % suivant les différents auteurs (6-9).

Sur la figure 4, nous avons représenté les positions relatives des 3 bandes en fonction du pourcentage d'antimoine. En première approximation on peut admettre que les bandes 2 et 3 sont immobiles, c'est-à-dire que la valeur de la bande interdite E_g^o ne change pas et que seule la bande 1 se déplace amenant un état semi-conducteur lorsque le recouvrement disparait.

Des mesures en champ magnétique (7-10) (magnétorésistance et effet de HAAS-VAN-ALPHEN) ont permis de tracer la variation du recouvrement en fonction du pourcentage d'antimoine (figure 5).

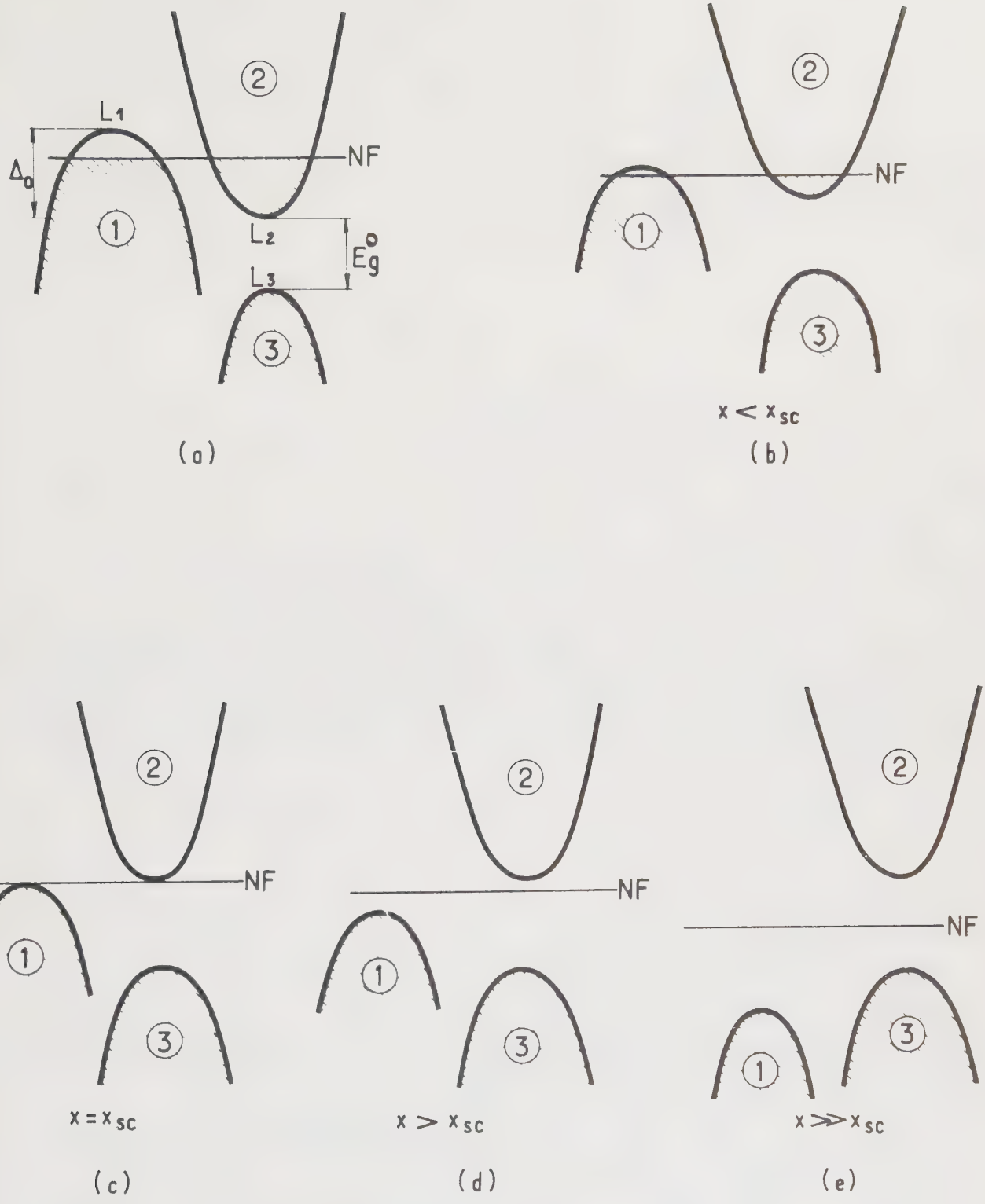


Figure 4 : Structure de bandes d'alliages bismuth-antimoine massifs

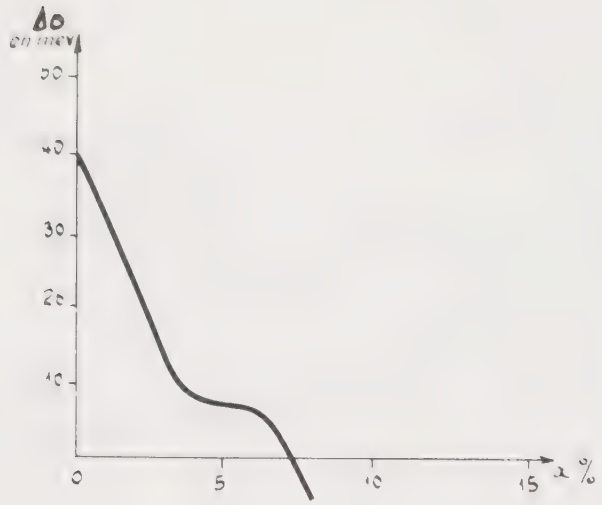


Figure 5 : Variation du recouvrement en fonction du pourcentage d'antimoine

Dans l'état semi-conducteur, la valeur de la bande interdite E_g est déduite de mesures de résistivité en fonction de la température. Nous donnons les résultats ainsi obtenus par JAIN (6) (figure 6)

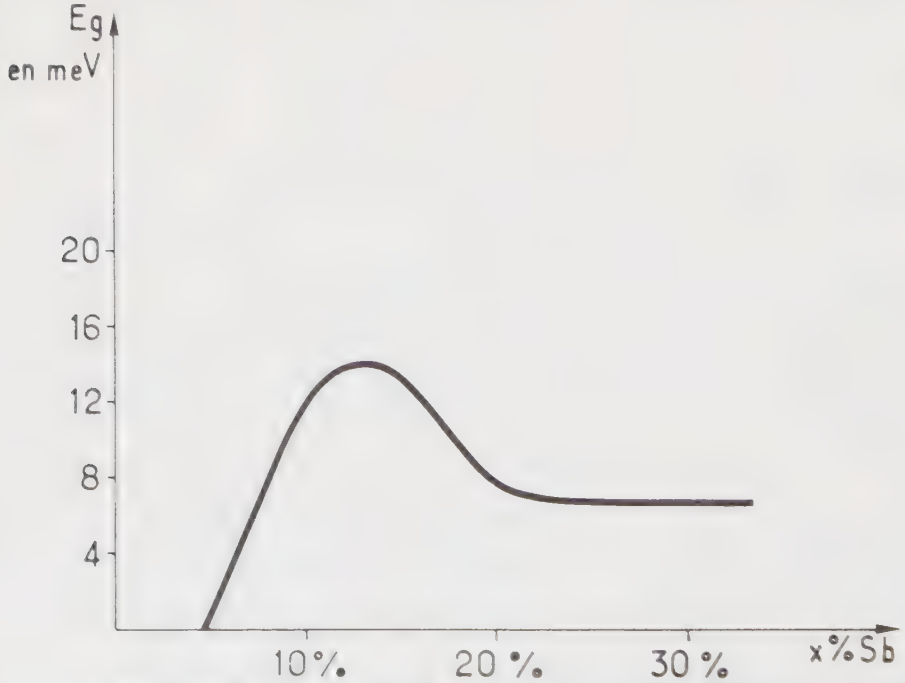


Figure 6 : Valeur de la bande interdite en fonction du pourcentage.

Cependant HEBEL et SMITH (11), par des mesures magnétooptiques ont montré que la bande interdite E_g^o entre les bandes 2 et 3 varie également avec le pourcentage d'antimoine, ce qui est incompatible avec le modèle précédemment décrit. Le modèle défini par GOLIN (12) permet de tenir compte de cette variation. Soient L_1, L_2 et L_3 les extrêmums des 3 bandes 1, 2 et 3. Les positions de ces 3 bandes sont alors définies par :

$$L_1 - L_2 = L_o - \gamma x$$
$$L_2 - L_3 = E_g^o - \theta x$$

Les valeurs des coefficients γ et θ déterminées par COLIN sont $\gamma = 500$ meV et $\theta = 270$ meV. γ étant supérieur à θ, la variation entre les bandes L_1 et L_2 reste prédominante par rapport à la variation de la bande interdite entre L_2 et L_3, ce qui nous permettra d'utiliser uniquement le premier modèle dans la suite de notre exposé.

Le passage de l'état semi-métallique à l'état semi-conducteur est une donnée essentielle des alliages Bi-Sb ; dans certains cas le passage ne pourra s'expliquer quantitativement sans tenir compte de certains phénomènes secondaires tels que : la modification de la forme des bandes et des valeurs de masses efficaces en fonction du pourcentage d'antimoine.

2.2 - Modifications par les effets liés à l'état de couche mince -

Dans les couches minces interviennent des propriétés particulières telles que : l'influence de la taille des grains, leur orientation préférentielle, l'influence de la réflexion des électrons en surface, l'effet de l'épaisseur qui se marque en particulier par la quantification de l'énergie dans les couches très minces.

Les deux premiers facteurs invoqués modifient profondément les valeurs de conductivité et de constante de Hall : LE TRAON (13) a montré que la variation de la conductivité aux températures inférieures à la température ambiante et le coefficient de température négatif de la résistance ne peuvent s'expliquer que si l'on tient compte des pertubations apportées par les joints de grains ; les valeurs de constante de Hall pour des champs parallèles et perpendiculaires à l'axe trigonal sont directement liées à l'orientation préférentielle des couches.

2.2.1 - Quantification de l'énergie transverse -

L'une des caractéristiques importantes des semi-métaux réside dans le fait que les valeurs des masses efficaces et des énergies de Fermi sont faibles. Il en résulte que la longueur d'onde de Broglie associée au mouvement des électrons ou des trous dans la direction z perpendiculaire au plan de la couche est grande :

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\, m_{\perp}^{*}\, E_F}}$$

$m_{\perp}^{*}$: masse efficace des électrons ou des trous dans la direction z

Cette longueur d'onde est de plusieurs centaines d'Angstroems et peut être comparable à l'épaisseur de la couche.

Pour une couche d'épaisseur d dans la direction z et de dimensions infinies dans les directions x et y du plan de la couche, le mouvement transverse des électrons est décrit par une onde stationnaire dont les noeuds sont à la surface et dont la longueur d'onde est :

$$\frac{2\, d}{n} \qquad n \text{ entier}$$

Cette quantification fait que les états électroniques dans la bande de valence et la bande de conduction se répartissent en sous-bandes semblables aux niveaux de Landau lors de la quantification sous champ magnétique (figure 7).

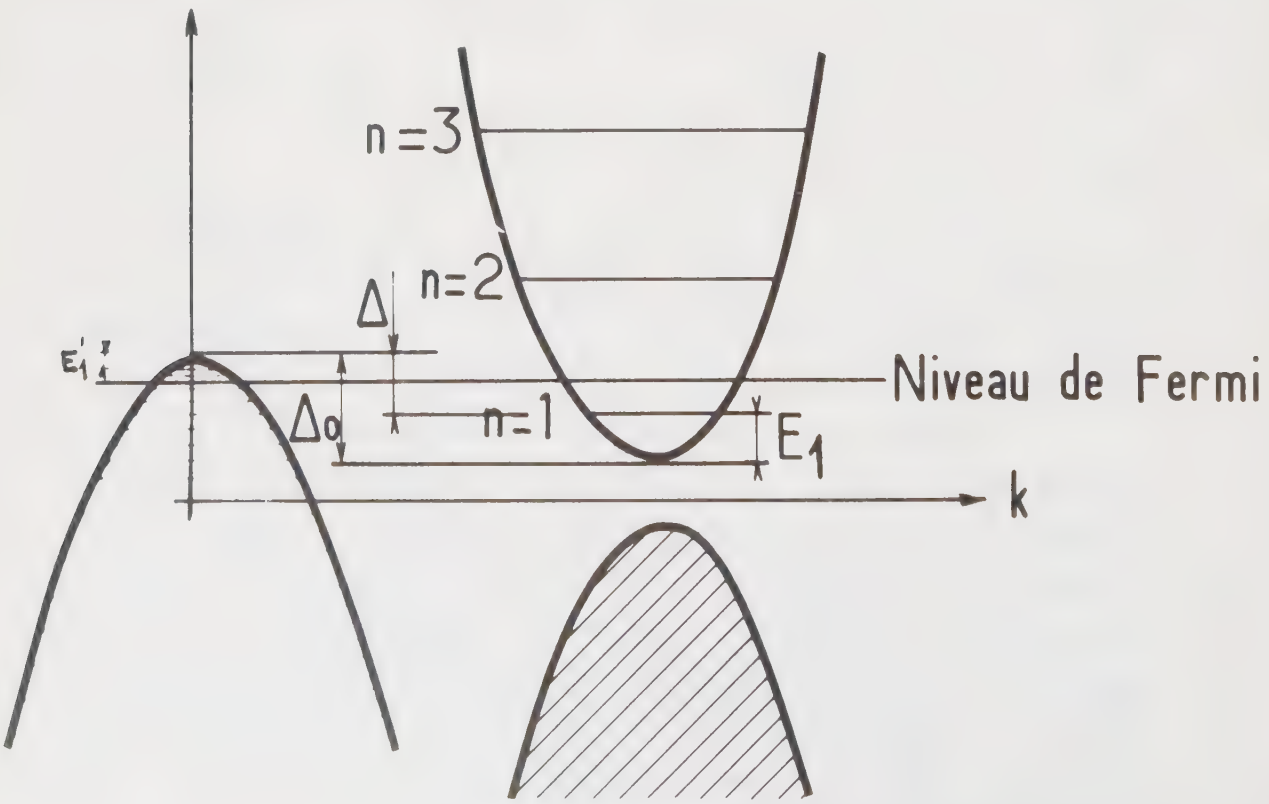


Figure 7 : Schéma de bandes du bismuth quantifié

L'énergie transverse peut alors s'écrire :

$$E_z = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m^*_\perp d^2} n^2$$

Ceci n'est valable que si l'on assimile la couche à un puits de potentiel de profondeur infinie et de largeur égale à l'épaisseur de la couche et si la réflexion des porteurs en surface est de nature spéculaire. Le coefficient de réflexion p est lié aux irrégularités de surface par la relation :

$$p \simeq \exp - \left(\frac{4 \pi a}{\lambda}\right)$$

où a est la hauteur moyenne des irrégularités et λ la longueur d'onde de Broglie. Pour les semi-métaux λ est grand d'où $p \simeq 1$, ce qui entraine une réflexion de nature spéculaire.

SANDOMIRSKII (14) a montré que dans ces conditions la densité électronique dans la bande de conduction est :

$$n(T) = \frac{1}{d} \frac{m^*_{e//} k T}{\pi \hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \text{Log} \left(1 + \exp \frac{(E_F^e - E_1 n^2)}{k T}\right)$$

Dans cette expression $m^*_{e//}$ est la masse efficace des électrons dans le plan de la couche, E_F^e l'énergie de Fermi des électrons comptée à partir du fond de la bande de conduction, et E_1 l'énergie transverse de la première sous-bande avec la même origine.

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m^*_{e\perp} d^2}$$

La fonction n(T) présente des discontinuités pour toutes les valeurs de d multiples de d_o ; d_o est la valeur d'épaisseur pour laquelle la première sous-bande d'électrons coincide avec le niveau de Fermi :

$$d_o = \frac{\pi \hbar}{\sqrt{2 m^*_{e\perp} E_F^e}}$$

Nous pouvons écrire une relation analogue pour les trous (p(T)) en remplaçant $m^*_{e_i}$ par $m^*_{t_i}$ et E_1 par E'_1 ; E'_1 étant l'énergie de la première sous-bande des trous comptée à partir du sommet de la bande de valence.

$$E'_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m^*_{t_i} d^2}$$

La périodicité des discontinuités de la fonction p (T) sera d_1 avec :

$$d_1 = \frac{\pi \hbar}{\sqrt{2 m^*_{t_i} E_F^t}}$$

2.2.2 - Passage à l'état semi-conducteur -

Pour une couche quantifiée d'épaisseur d, le recouvrement se fait entre les premières sous-bandes de valence et de conduction ; sa valeur diminue donc de $E_1 + E'_1$ par rapport à celle du bismuth massif (voir figure 7). Elle peut s'annuler pour une épaisseur critique au-dessous de laquelle il apparait une bande interdite entre les premières sous-bandes de valence et de conduction. Cette valeur de l'épaisseur critique est égale à :

$$\pi \hbar \frac{(m^*_{e_i})^{-1} + (m^*_{t_i})^{-1}}{2 \Delta_o} \quad (1)$$

Dans le cas d'un semi-métal tel que le bismuth la masse efficace des électrons est beaucoup plus petite que celle des trous, la formule (1) peut se simplifier et l'épaisseur critique sera alors :

$$d_o \frac{\pi \hbar}{2 m^*_e E_F^e}$$

L'orientation préférentielle des couches minces de bismuth avec l'axe trigonal perpendiculaire au plan du substrat fait que nous avons $m^*_{e_i} = m^*_{e3}$.

Suivant les données du chapitre 1.2, on trouve $d_o \simeq 400$ Å pour le bismuth.

Pour les alliages Bi-Sb avec un pourcentage x d'antimoine inférieur à x_{sc} nous avons une diminution de l'énergie de Fermi ; il s'en suit donc une augmentation de l'épaisseur critique d_o. Inversement, la connaissance de d_o peut fournir des renseignements quant à la valeur des masses efficaces et des énergies de Fermi. Dans les alliages Bi-Sb en couches minces le passage de l'état semi-métallique à l'état semi-conducteur peut se faire de deux façons :

- Par augmentation du pourcentage d'antimoine qui entraine une diminution du recouvrement jusqu'à une valeur nulle pour $x = x_{sc}$ ceci est comparable à ce qui se passe dans le bismuth massif.

- Par diminution de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur d_o. Cette valeur dépend du pourcentage d'antimoine.

Sur la figure 8, nous avons reporté le diagramme correspondant à ce passage.

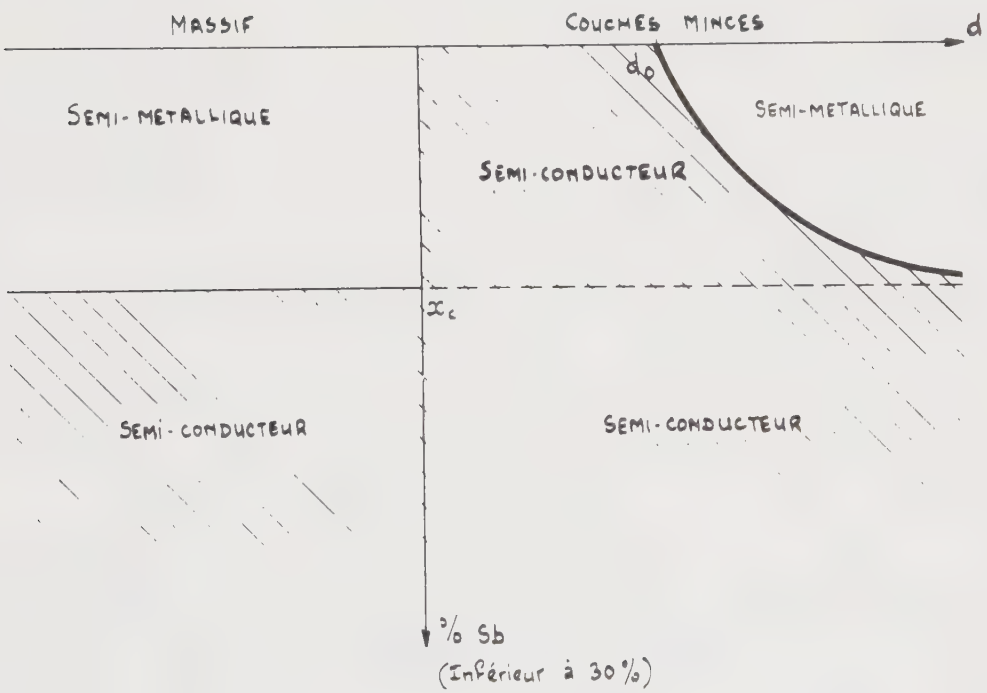


Figure 8 : Diagramme représentant le passage de l'état semi-conducteur à l'état semi-métallique dans les alliages bismuth-antimoine.

Pour le matériau massif on voit que l'état semi-métallique est conservé tant que le pourcentage n'a pas atteint la valeur x_{sc}. Pour les couches minces deux cas sont à considérer :

- Si $x < x_{sc}$: pour chaque valeur du pourcentage il existe une valeur de d_o pour laquelle le matériau passe de l'état semi-métallique à l'état semi-conducteur, d_o est une fonction croissante du pourcentage.

- Si $x > x_{sc}$: l'alliage est toujours semi-conducteur.

Notre étude nous a permis de chiffrer les valeurs de x_{sc} et de d_o en fonction de x comme nous le montrerons aux chapitres IV et V.

2.3 - Modifications apportées par une déformation -

Les premières études sur les variations des propriétés du bismuth massif lors d'une déformation ont été réalisées par ALLEN (15). Depuis, de nombreux auteurs (16-20) se sont intéressés aux modifications apportées à la structure de bandes du bismuth et des alliages bismuth-antimoine par une pression et aussi une contrainte uniaxiale.

KEYES (21) a montré que sous l'effet d'une déformation il y a déplacement relatif des bandes de valence et de conduction du bismuth. On obtient selon cet auteur une variation du recouvrement tel que :

$$\Delta_o^c = \Delta_o + E_1 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + E_2 \varepsilon_3 \qquad (2)$$

Δ_o^c : recouvrement sous contrainte

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ et ε_3 : déformations suivant les axes 1,2 et 3

E_1, E_2 : potentiels de déformation. KEYES a trouvé que :

$E_1 = - E_2 = 3$ eV à la température ambiante.

JAIN (22) a effectué des mesures à basses températures, les valeurs de potentiel de déformation trouvées à 4,2 K sont de ± 2,6 eV.

Ces variations du recouvrement de bandes modifient les propriétés de transport du bismuth ; nous nous intéressons plus particulièrement à la variation de résistance apportée par une déformation, c'est-à-dire à l'élastorésistance.

Ce phénomène d'élastorésistance va dépendre des directions du champ électrique et de la déformation ; c'est pourquoi on définit l'élastorésistance par une relation tensorielle avec les notations contractées (1 = 11, 2 = 22, 3 = 33, 4 = 32, 5 = 31, 6 = 21).

$\delta\rho_i = m_{ij}\ \varepsilon_j$

$\delta\rho_i$: tenseur de variation de résistivité

ε_j : tenseur des déformations

m_{ij} : tenseur d'élastorésistance

Ce tenseur comprend dans le cas le plus général 36 coefficients. Pour le bismuth (classe $\bar{3}$ m) il se réduit, par des considérations de symétrie, à 8 coefficients indépendants ; la matrice représentative du tenseur m donnée par ALLEN (15) s'écrit :

$$\begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} & 0 & 0 \\ m_{12} & m_{11} & m_{13} & -m_{14} & 0 & 0 \\ m_{31} & m_{31} & m_{33} & 0 & 0 & 0 \\ m_{41} & -m_{41} & 0 & m_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & m_{44} & 2m_{41} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & m_{14} & m_{11}-m_{12} \end{bmatrix}$$

Par ailleurs, on peut aussi définir le phénomène d'élastorésistance par l'intermédiaire d'un coefficient de jauge.

Soit un conducteur de longueur L et de section S, sa résistance est :

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

Sa variation de résistance sera :

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{\delta \rho}{\rho} + \frac{\delta L}{L} - \frac{\delta S}{S}$$

Nous avons :

$$\frac{\delta S}{S} = -2\sigma \frac{\delta L}{L}$$

σ : coefficient de Poisson du matériau

D'où :

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{\delta \rho}{\rho} + \frac{\delta L}{L} \quad (1 + 2\sigma)$$

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{\delta L}{L} \left(1 + 2\sigma \frac{\delta \rho / \rho}{\delta L / L}\right)$$

Cette dernière relation s'écrit :

$$\frac{\delta R}{R} = k \frac{\delta L}{L}$$

avec : $k = 1 + 2\sigma + \frac{\delta \rho / \rho}{\delta L / L}$

k est appelé le coefficient de jauge ; il caractérise la sensibilité du phénomène d'élastorésistance. Ce coefficient est constitué de deux termes :

- le premier $1 + 2\sigma$ est dû à un phénomène purement géométrique. La valeur de σ est en général inférieur à 0,5, nous aurons $1 + 2\sigma < 2$.

- le second $\frac{\delta \rho / \rho}{\delta L / L}$ caractérise le phénomène purement électrique. Il est prédominant dans la plupart des semi-conducteurs et semi-métaux. Ce terme $\frac{\delta \rho / \rho}{\delta L / L}$ est fonction de la variation du recouvrement sous déformation.

La connaissance du coefficient de jauge peut donc fournir des renseignements sur la position des bandes de valence et de conduction dans le bismuth et les alliages bismuth-antimoine.

C H A P I T R E II

PREPARATION ET STRUCTURE DES COUCHES

1 - PREPARATION DES COUCHES -

1.1 - Dispositif d'évaporation -

1.1.1 - Groupe de pompage -

Les couches sont préparées dans un ensemble ultravide constitué d'une pompe à sorption, d'une pompe ionique de 200 l/s et d'un sublimateur de titane. La pression résiduelle avant évaporation est de l'ordre de 10^{-8} torr ; elle reste inférieure à 10^{-7} torr en cours d'évaporation.

Un analyseur de gaz quadripolaire permet d'effectuer un contrôle de l'atmosphère résiduelle ; les principaux gaz contenus dans cette atmosphère sont l'hydrogène, l'eau, l'oxygène, l'argon.... (figure 9).

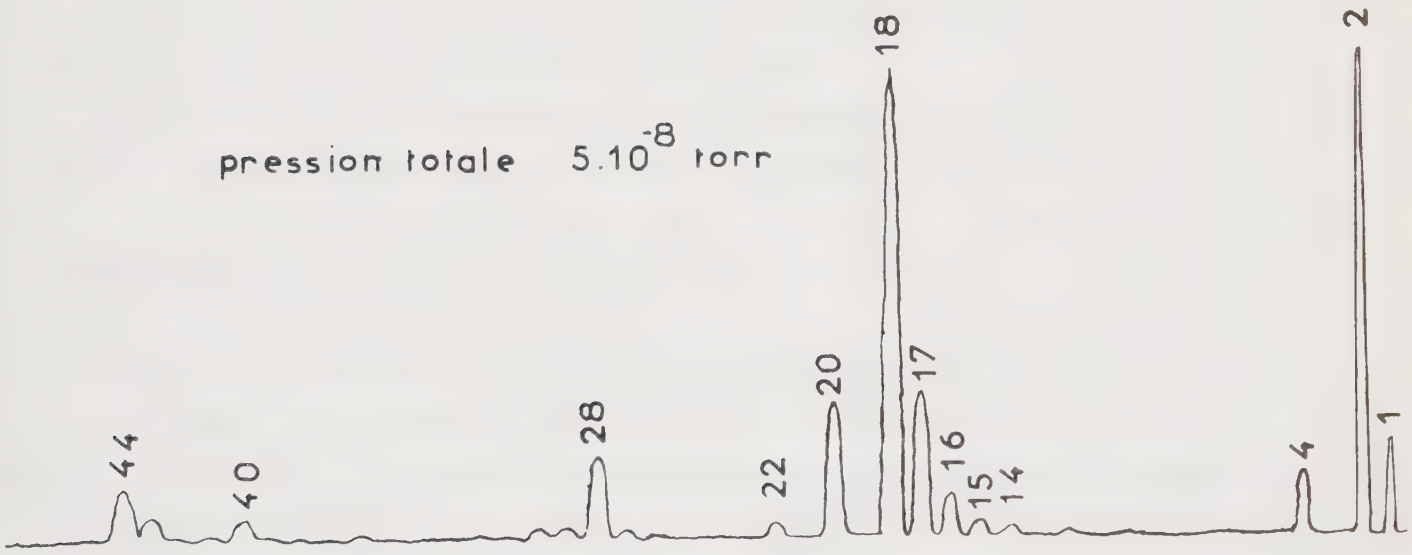


Figure 9 : Spectre de masse de l'atmosphère résiduelle

Ce contrôle rend possible la reproductibilité des conditions de pression et de nature des gaz dans l'enceinte et par là une reproductibilité dans la qualité des couches.

1.1.2 - Sources d'évaporation -

Les matériaux sont évaporés à partir de creusets chauffés par effet Joule ; nous avons utilisé un creuset en tantale pour l'évaporation du bismuth. L'évaporation de l'antimoine pose quelques difficultés ; il se sublime, c'est-à-dire qu'il y a passage direct de l'état vapeur à l'état solide. En utilisant un creuset en tantale, l'antimoine a tendance à se condenser au bord de l'orifice du creuset ; pour éviter ce phénomène la partie supérieure est en molybdène alors que la partie inférieure est en tantale. La différence de résistance électrique entre les deux matériaux créée un point chaud au niveau de l'orifice et évite ainsi toute condensation de l'antimoine.

Pour réaliser des alliages Bi-Sb de composition bien déterminée il est nécessaire d'avoir des faisceaux de vapeurs métalliques qui soient constants dans le temps. Pour cela nous utilisons des creusets de grande capacité (plusieurs grammes) pour avoir une variation de masse du creuset au cours de l'évaporation (quelques milligrammes) négligeable par rapport à la masse totale. Il est à noter que nous n'avons pas observé à l'analyseur la présence dans l'atmosphère résiduelle d'atomes de tantale et de molybdène.

1.2 - Contrôle de l'évaporation par analyseur de gaz quadripolaire -

Les méthodes classiques de contrôle d'évaporation des matériaux en couches minces se limitent dans la plupart des cas à des mesures d'épaisseur et de vitesse d'évaporation. Bien souvent on ignore tous les phénomènes secondaires qui peuvent se produire au niveau de la vapeur métallique (nature et composition de la vapeur, interaction avec les gaz résiduels, etc....). L'utilisation des analyseurs de gaz dans les techniques du vide permet d'apporter un élément de contrôle supplémentaire en rendant possible en particulier l'analyse du flux d'atomes émis par un creuset.

Un analyseur est constitué :

- d'une source d'ions
- d'un système séparateur qui permet de sélectionner les ions suivant le rapport charge sur masse (e/m), il y a donc identification des ions.
- d'un détecteur d'ions.

1.2.1 - Relation entre courant ionique et vitesse d'évaporation -

Nous pouvons effectuer un comptage sélectif des atomes contenus dans un flux de vapeurs métalliques au cours d'une évaporation.

La densité de la vapeur métallique au niveau de la source d'évaporation est :

$$N = \frac{P}{k\,T}$$

P : pression de vapeur saturante du matériau

k : constante de Boltzmann

T : température du matériau

Au niveau de l'analyseur la densité est (23) :

$$N = \frac{G}{4\,r^2} \quad \frac{P}{k\,T}$$

r : distance de la source à l'analyseur

G : facteur géométrique qui dépend des angles solides d'émission et de réception

L'ionisation des atomes métalliques fournit un courant I_+ tel que :

$$I_+ = D\,N_r\,I$$

D : coefficient fonction de la probabilité d'ionisation du matériau

I : courant électronique émis par le filament

On sait que le taux d'évaporation, défini comme la masse de matériau évaporé par unité de temps et par unité de surface à la température T, est :

$$\mathcal{C}e = A \times P\sqrt{\frac{M}{T}}$$

M : masse atomique du matériau

A : constante

D'où :

$$N_r = \frac{G}{4_r^2} \quad \frac{e}{A\sqrt{\frac{M}{T}}\, k\, T} = B \frac{e}{\sqrt{T}}$$

Avec :

$$B = \frac{G}{4_r^2 \; Ak\sqrt{M}}$$

B dépend uniquement des différents paramètres géométriques et de la nature du matériau évaporé.

Nous obtenons donc :

$$I_+ = D \frac{B}{T} I \quad e$$

Nous pouvons aussi relier ce courant ionique à la vitesse de dépôt en Å/s. Cette vitesse de dépôt dépend de la géométrie dela source et de la distance de celle-ci à la surface de condensation. Pour une condensation sur un plan parallèle à la source d'évaporation on peut écrire :

$$V = e \times \frac{s}{2\alpha\, /} \times \frac{1}{D^2}$$

s : surface de la source d'évaporation

2 α: angle d'où l'on voit le substrat à partir du creuset.

/ : masse spécifique du matériau

D : distance de la source au plan de condensation

Pour un matériau donné et des distances fixes nous aurons :

$$I_+ = \frac{c^{te}}{\sqrt{T}} \quad V$$

Pour l'utilisation de l'analyseur, nous allons relier expérimentalement le courant ionique à la vitesse d'évaporation.

1.2.2 - Etalonnage de l'analyseur -

Pour l'étalonnage et l'analyseur, les différents paramètres géométriques sont maintenus constants en gardant le même creuset pour toutes les évaporations et en plaçant l'analyseur et le substrat dans des positions bien déterminées. Un enregistreur permet de suivre en fonction du temps le courant ionique détecté. Plutôt que de "caler" l'analyseur sur la masse atomique concernée (au sommet du pic) et de suivre l'évolution du courant ionique en fonction du temps, la détection s'opère par une série de balayage d'une zone étroite autour de la valeur que l'on veut observer. On s'affranchit ainsi des erreurs dues aux dérives et fluctuations de l'appareil.

On observe au cours de l'évaporation du bismuth, des pics correspondants aux masses voisines de 209, 104 et 70 (figure 10).

- Bi -	209	Bi^{+}
	104	Bi^{++}
	70	Bi^{+++}

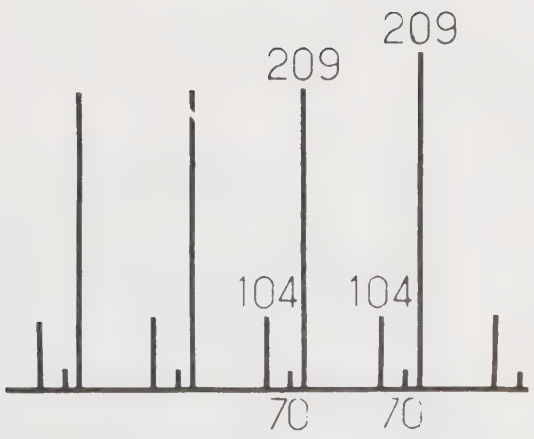


Figure 10 : Différents pics du bismuth.

Ces pics proviennent des différents degrés d'ionisation du bismuth (Bi^+, Bi^{++}, Bi^{+++}). Les essais effectués nous ont montré que le rapport entre ces différents pics était constant ; nous avons choisi pour la suite le pic fournissant la plus grande sensibilité soit Bi^+ (209).

Les vérifications que nous avons effectuées ont porté d'abord sur la proportionnalité entre la quantité de charges électriques recueillies Q correspondant aux ions détectés et la masse de matériau évaporé, puis, sur la relation liant le courant ionique à la vitesse d'évaporation (Figure 11).

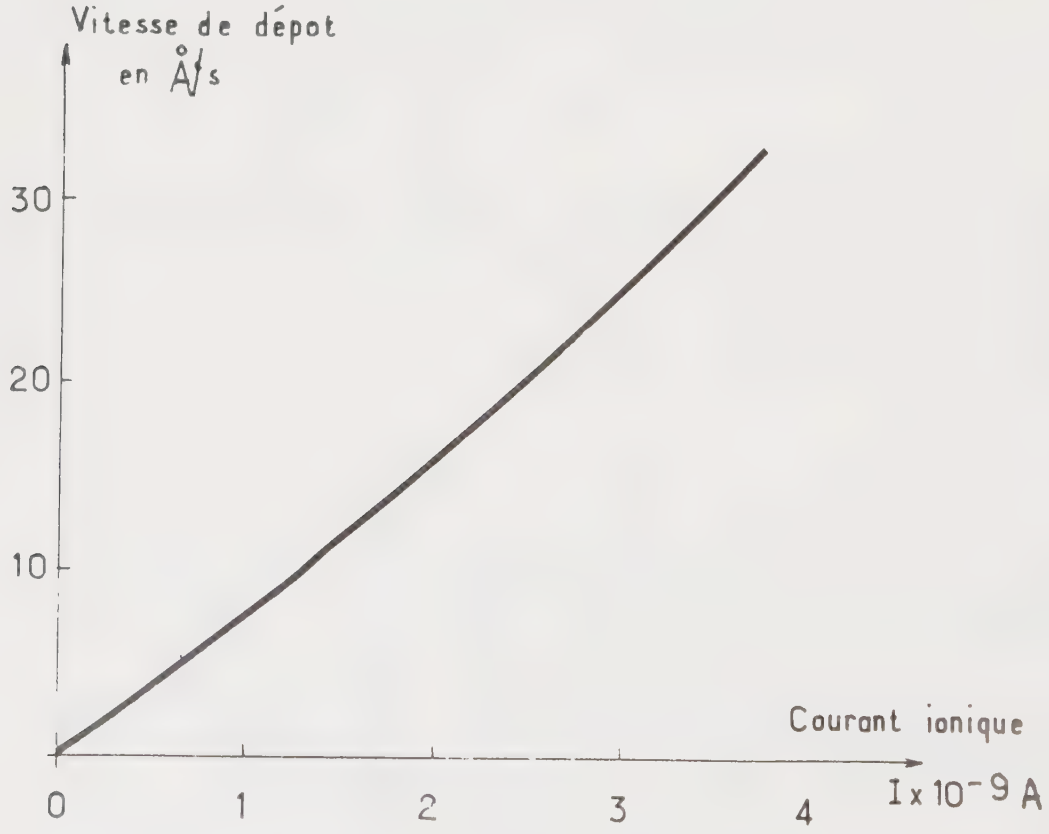


Figure 11 : Vitesse de dépôt en fonction du courant ionique.

Pour ces étalonnages, l'épaisseur finale du dépôt est mesurée par une méthode interférométrique.

La relation entre le courant ionique et la vitesse d'évaporation n'est pas linéaire, ceci s'explique par la présence du terme racine carrée de T dans l'expression du courant ionique.

Ces essais ont été effectués en prenant la vitesse de balayage de l'analyseur égale à 75 ms par unité de masse atomique et celle de l'enregistreur à 25 s/cm, il y a alors apparition d'un pic toute les 3 secondes. Nous pourrions avoir une fréquence d'apparition de pics plus grande en balayant une zone plus étroite autour de la masse à observer.

Par la suite l'épaisseur du dépôt sera déduite de l'aire totale du diagramme d'enregistrement du courant ionique en fonction du temps (Figure 12).

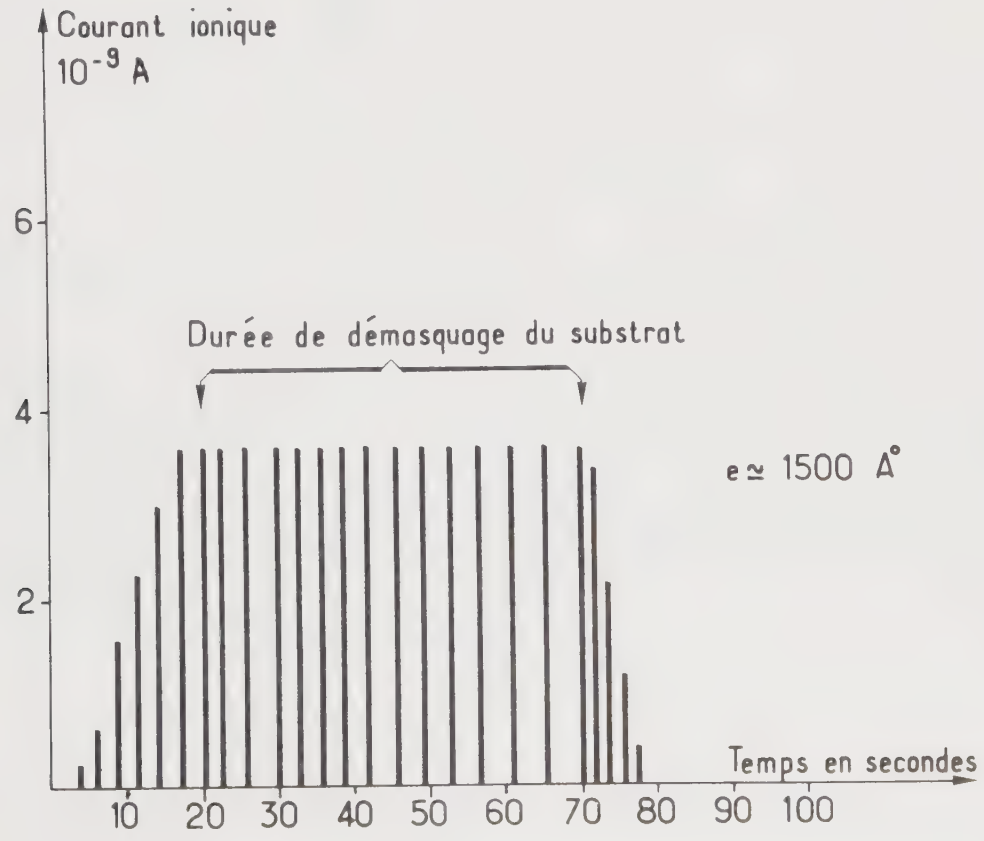


Figure 12 : Courant ionique en fonction du temps au cours d'une évaporation.

Les couches de bismuth ont été préparées en utilisant cette méthode de contrôle ; les vitesses d'évaporation choisies sont de l'ordre de 2 à 3 Å/s.

La méthode est surtout limitée en précision dans le cas de vitesses d'évaporation élevées qui rendent difficile l'enregistrement du courant ionique ; elle est plus simple à utiliser dans le cas de vitesses d'évaporation faibles du fait des constantes de temps des appareils de mesures.

1.3 - Réalisation d'alliages bismuth-antimoine en couches minces -

1.3.1 - Position du problème -

Le dépôt d'alliage par métallisation sous vide se fait, soit par sublimation de l'alliage massif, évaporation flash ou évaporation à partir de deux creusets ; nous avons choisi cette dernière solution pour réaliser des couches minces de bismuth-antimoine.

Il s'agit de réaliser des dépôts sous plusieurs conditions : épaisseur donnée, pourcentage d'antimoine bien déterminé et constant sur toute l'épaisseur, structure reproductible des couches.

Pour une température donnée, les pressions de vapeur saturante du bismuth, et de l'antimoine sont différentes ; nous aurons donc des taux d'évaporation différents pour les deux matériaux. La figure 13 donne les taux d'évaporation du bismuth et de l'antimoine en fonction de la température. Ces courbes ont été tracées en considérant que l'antimoine s'évaporait sous forme diatomique ; l'analyseur de gaz a permis de mettre aussi en évidence l'antimoine sous forme de Sb, Sb_3, Sb_4 mais avec une teneur plus faible.

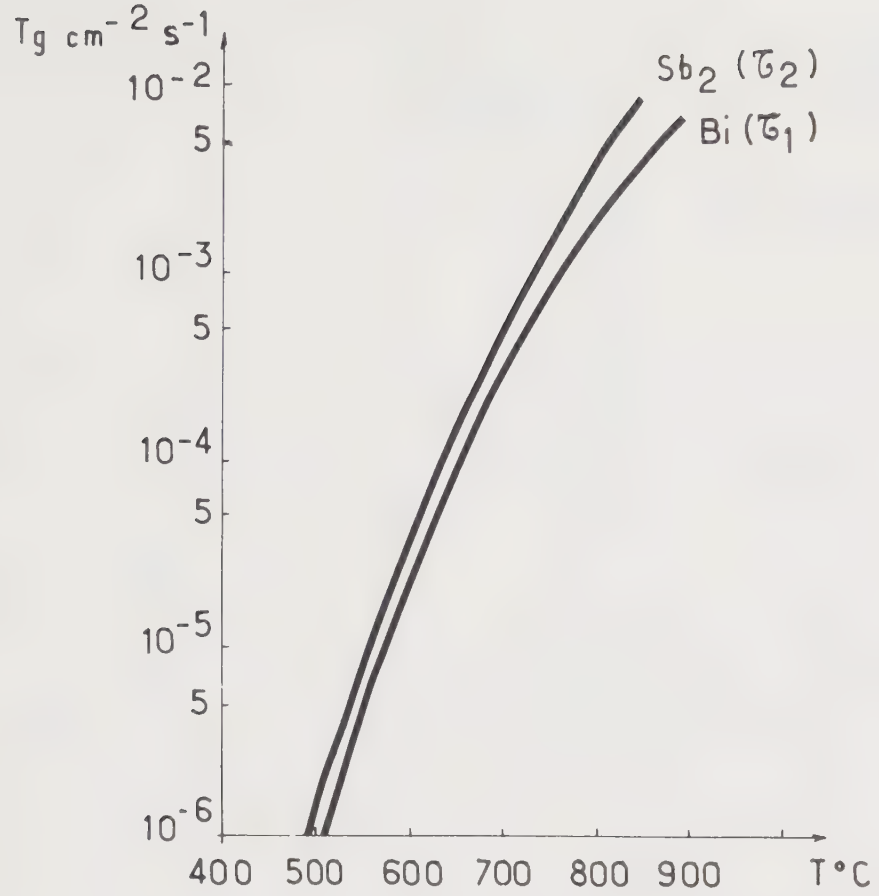


Figure 13 : Taux d'évaporation du bismuth et de l'antimoine

A un instant donné, nous recueillons sur le substrat des masses de matériaux proportionnelles aux taux d'évaporation. Pour avoir des alliages de composition prédéterminée, nous fixons la température T_1 du bismuth et faisons varier la température T_2 de l'antimoine. Les courbes de la figure 13 nous permettent de tracer la composition de l'alliage en fonction de T_2 pour différentes valeurs de T_1 (figure 14).

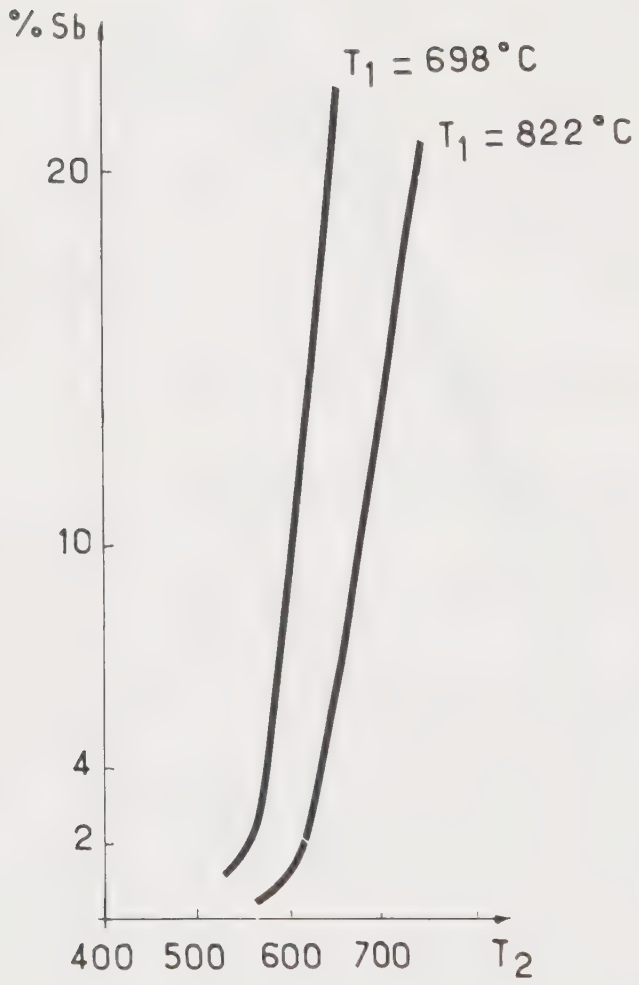


Figure 14 : Composition de l'alliage en fonction de la température de l'antimoine

Ces courbes nous montre qu'une faible variation de la température de l'antimoine entraine une forte variation de la concentration, d'où la difficulté de réaliser des alliages homogènes sur toute l'épaisseur de la couche.

1.3.2 - Contrôle de la composition -

Nous voulons réaliser des alliages contenant a % de bismuth et b % d'antimoine en pourcentage atomique. Il s'agit de calculer les vitesses d'évaporation nécessaires pour obtenir la composition souhaitée.

Le rapport des masses évaporées devra être :

$$\frac{m_{Bi}}{m_{Sb}} = \frac{M}{M'} \times \frac{a}{b}$$

m_{Bi} et m_{Sb} : masses de bismuth et d'antimoine évaporées

M et M' : masses atomiques du bismuth et de l'antimoine.

Nous pouvons relier ces masses aux épaisseurs par :

$$\frac{m_{Bi}}{m_{Sb}} = \frac{e}{e'} \times \frac{\rho}{\rho'}$$

e et e' : épaisseurs de bismuth et d'antimoine

ρ et ρ' : densités du bismuth et de l'antimoine ; nous les prendrons égales à celles du matériau massif.

Nous obtenons donc :

$$\frac{a}{b} = \frac{\rho}{\rho'} \times \frac{M'}{M} \times \frac{e}{e'}$$

Si l'on maintient les vitesses d'évaporations constantes, cette dernière relation s'écrit :

$$\frac{a}{b} = \frac{\rho}{\rho'} \times \frac{M'}{M} \times \frac{V}{V'}$$

V et V' : vitesses d'évaporation du bismuth et de l'antimoine

Il est clair que le dépôt sur un substrat plan à partir de deux sources évaporatrices conduit à des défauts de composition. Ces défauts seront d'autant moins marqués que :

- la surface du dépôt est petite
- le substrat est éloigné de la source
- les sources sont rapprochées l'une de l'autre

Nous allons calculer la distribution de composition pour la disposition géométrique des éléments telle qu'elle existe dans notre enceinte (figure 15).

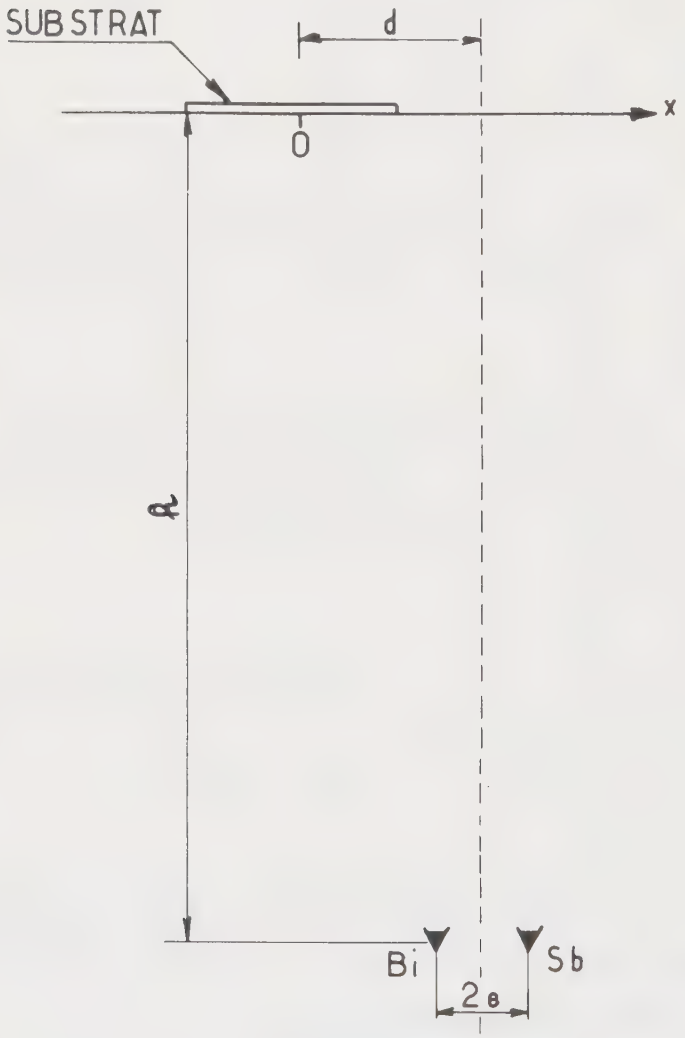


Figure 15 : Disposition des éléments dans l'enceinte.

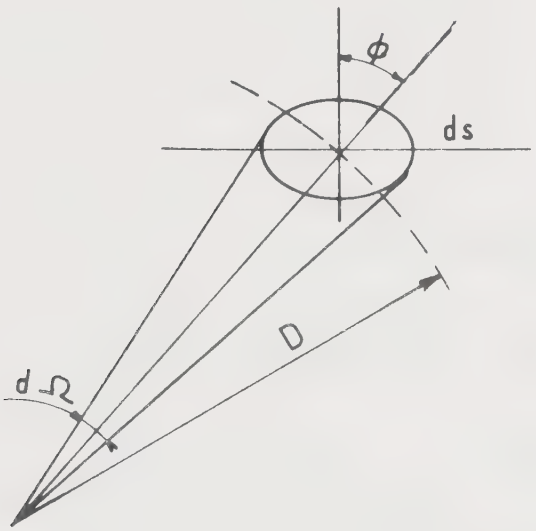
Pour calculer cette distribution nous faisons les hypothèses suivantes :

- le flux de vapeur métallique est isotrope
- le coefficient de condensation est égal à 1, c'est-à-dire que tous les atomes arrivant sur le substrat sont condensés.
- nous considérons que les sources sont ponctuelles. La quantité de matériau dm passant par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ est : $dm = k\, d\Omega$

où k est le débit massique par stéradian

La quantité de matériau condensée sur une surface plane ds inclinée d'un angle ϕ par rapport à la direction moyenne du flux est :

$$dm = \frac{k \cos \phi \, ds}{D^2}$$



Soit la disposition des éléments dans notre enceinte pour laquelle :

- distance entre la source et le substrat h = 28 cm
- distance entre sources 2e = 3,2 cm
- distance du centre du substrat à l'axe de l'enceinte d = 6 cm

La quantité de matériau provenant de la source de Bi et condensée sur une surface ds est :

$$dm_1 = \frac{k_1 \; h \; ds}{\left[h^2 + (d-e)^2 \right]^{3/2}}$$

k_1 : débit massique par stéradian de la source de bismuth

Celle provenant de la source de Sb et condensée sur la même surface est :

$$dm_2 = \frac{k_2 \; h \; ds}{\left[h^2 + (d+e)^2 \right]^{3/2}}$$

k_2 : débit massique de la source d'antimoine

Pour un point situé à une distance x du centre du substrat nous aurons :

$$dm_1' = \frac{k_1 \; h \; ds}{\left[h^2 + (d+x-e)^2 \right]^{3/2}}$$

et :

$$dm_2' = \frac{k_2 \; h \; ds}{\left[h^2 + (d+x+e)^2 \right]^{3/2}}$$

Soit α_o la composition de l'alliage pour x = o. α_o est tel que :

$$\alpha_o = \frac{\rho}{\rho'} \times \frac{M'}{M} \times \frac{V}{V'} = \frac{\rho}{\rho'} \times \frac{M'}{M} \times \frac{dm_1}{dm_2}$$

La composition de l'alliage en x est α où :

$$\alpha = \alpha_o \left[\frac{h^2 + (d-e)^2}{h^2 + (d+x-e)^2} \times \frac{h^2 + (d+x+e)^2}{h^2 + (d+e)^2} \right]^{3/2}$$

Le tableau ci-dessous donne la valeur du rapport $\frac{\alpha}{\alpha o}$ pour différents points du substrat :

x en cm	- 5	- 4	- 3	- 2	- 1	0	+ 1	+ 2	+ 3	+ 4	+ 5
$\frac{\alpha}{\alpha_o}$	0,946	0,955	0,975	0,986	0,995	1	1,014	1,02	1,028	1,04	1,056

Le tableau nous montre que pour un dépôt d'une longueur de 2 cm, les variations de composition sont de l'ordre de 2 %, valeurs qui paraissent acceptables pour notre étude.

1.3.3 - Réalisation pratique d'une évaporation -

Nous disposons de l'analyseur de gaz pour contrôler la vitesse d'évaporation du bismuth et d'un quartz piézoélectrique pour contrôler celle de l'antimoine. Un asservissement sur le courant de chauffage à partir du signal fournit par le quartz permet de maintenir constante la vitesse d'évaporation de l'antimoine, qu'il suffit donc d'afficher (figure 16).

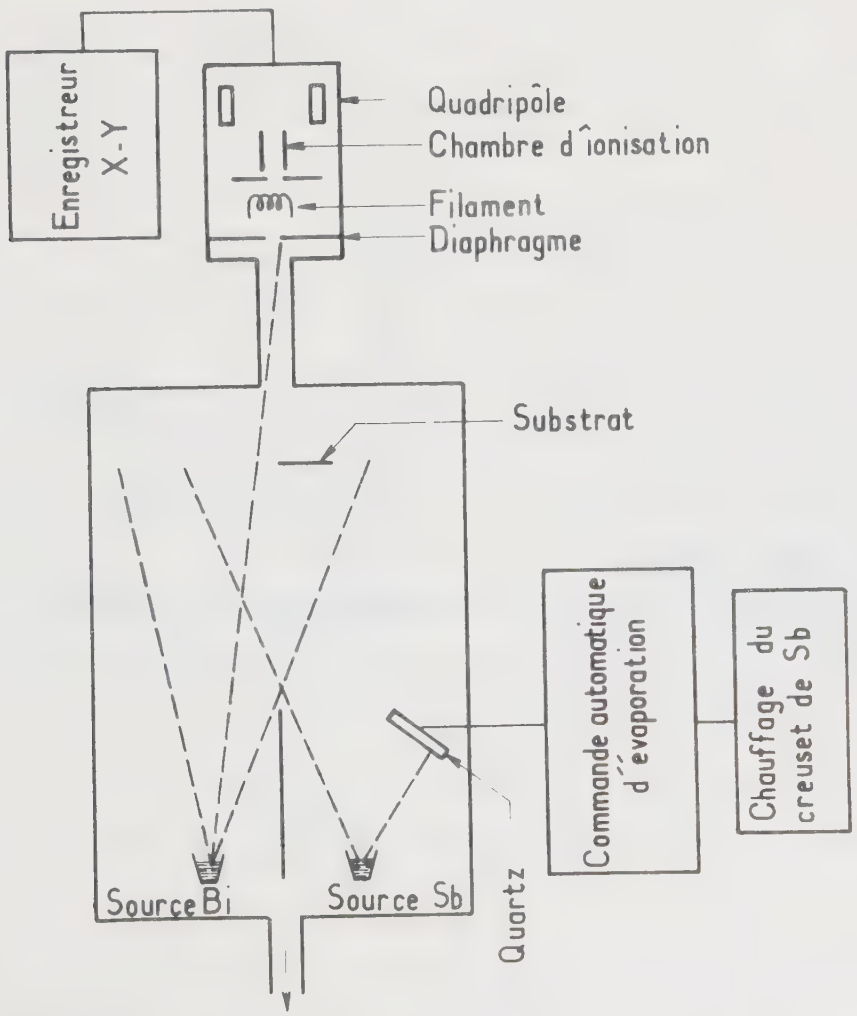


Figure 16 : dispositif pour la réalisation d'alliage Bi-Sb

Nous réglons manuellement la vitesse d'évaporation du bismuth jusqu'à la valeur souhaitée ; lorsque les évaporations des deux constituants ont atteint leur régime stationnaire nous découvrons le substrat qui était initialement masqué par un cache mobile.

La durée de l'évaporation fixe l'épaisseur finale du dépôt, nous prendrons comme épaisseur totale la somme des épaisseurs des deux constituants.

La vitesse d'évaporation du bismuth est fixée à 30 Å/s, pour obtenir différentes compositions nous faisons varier la vitesse d'évaporation de l'antimoine. Le tableau ci-dessous donne quelques exemples de compositions obtenues.

Bi	V en Å/s	30	30	30	30	30	30	30
Sb	V'en Å/s	0,46	0,62	0,88	1,6	1,95	2,42	2,68
Bi-Sb	% Sb	1,6	2,2	3,26	5,8	6,65	8,6	9,45

Remarque -

Nous aurions pu envisager l'utilisation de l'analyseur pour contrôler simultanément l'évaporation du bismuth et de l'antimoine. Nous avons mis ce procédé au point, en d'autres circonstances, pour la réalisation d'alliage Bi-Te (24). Dans ce cas nous balayons successivement les masses atomiques correspondant aux deux constituants l'intensité relative des pics est directement proportionnelle à la teneur instantanée de la vapeur métallique.

Dans notre cas, l'intensité relative du pic d'antimoine par rapport à celui du bismuth est très faible ; il est donc pratiquement impossible de suivre simultanément l'évaporation des deux constituants.

2 - STRUCTURE DES COUCHES -

2.1 - Etude des couches par microscopie et diffraction électronique -

Pour l'examen en microscopie et diffraction électronique, la couche est déposée sur un support qui doit être mince et doué d'une bonne résistance mécanique. Il doit de plus résister à l'action du faisceau d'électrons et n'avoir aucune structure propre visible.

Nous utilisons une solution de formwar que l'on étale sur une plaquette de verre. Le séchage de cette solution produit un film sur lequel on évapore la couche et que l'on peut ultérieurement décoller et récupérer sur une grille porte-objet du microscope.

HUET (15) a montré que la nature du support intervient peu, tout au moins lorsqu'il est amorphe. Nous pourrons donc extrapoler les résultats obtenus pour les couches déposées sur formwar à celles déposées sur verre ou plexiglass.

2.1.1 - Structure des couches -

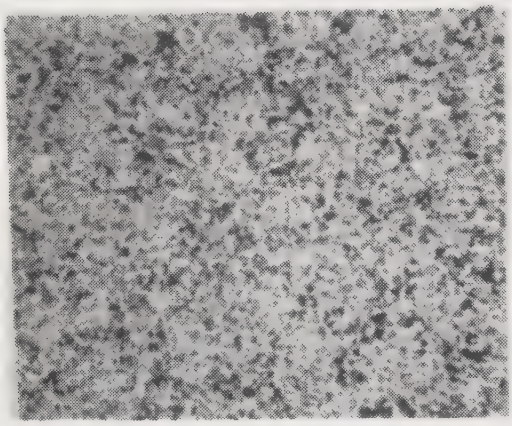
Les clichés 1, 2, 3, et 4 montrent la microstructure des couches de bismuth et de bismuth-antimoins observées en transmission. Ces couches ont été préparées dans des conditions identiques à savoir : vitesse d'évaporation du bismuth égale à 30 Å/s, celle de l'antimoine variable suivant le pourcentage souhaité et la pression totale dans l'enceinte inférieure à 10^{-7} torr.

Ces clichés nous montrent que les couches sont constituées de grains homogènes dont la forme est le plus souvent hexagonale. Il n'y a pas de différence notable entre la taille des grains d'une couche à l'autre ; cette taille des grains est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche.

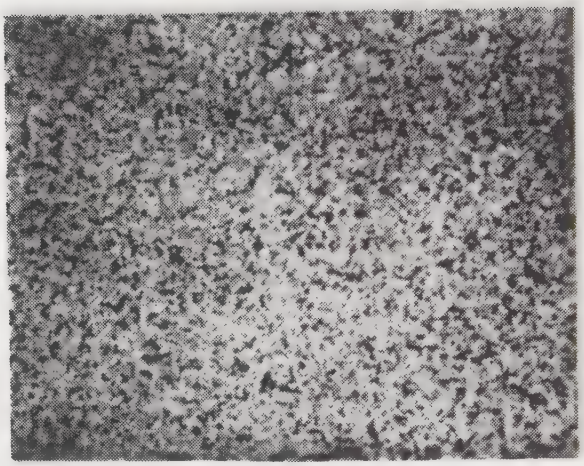
2.1.2 - Diffraction éléctronique -

Nous avons effectué une diffraction généralisée qui permet d'atteindre une zone d'environ 350 μ^2. L'échantillon observé étant polycristallin, nous obtenons un diagramme d'anneaux qui constitue l'analogue du diagramme Debye-Scherrer de rayons X.

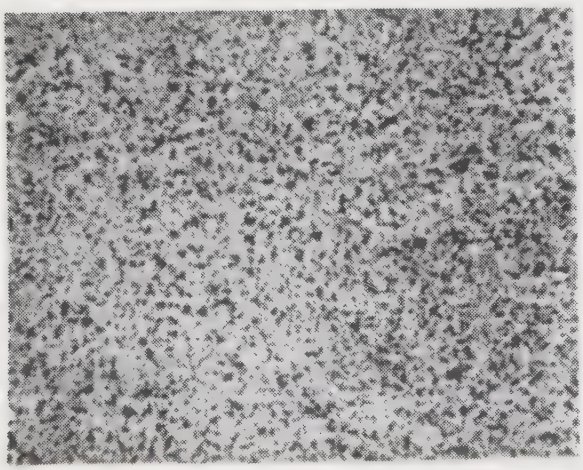
Les longueurs d'onde associées aux électrons, pour les tensions d'accélération usuelles, sont petites par rapport à celles que l'on a en diffraction de rayons X (la longueur d'onde de la radiation K_α du cuivre est de 1,54 Å, alors que pour une tension d'accélération de 100 kV la longueur d'onde des électrons est de 0,037Å).



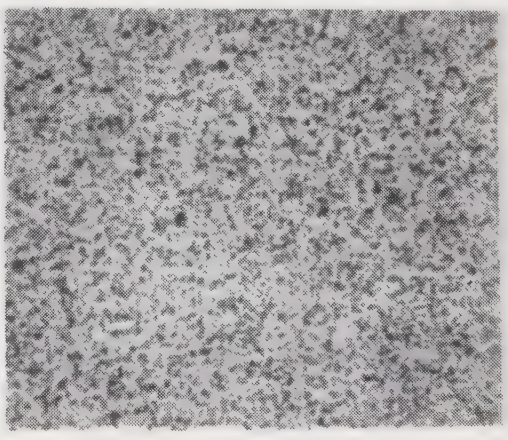
Cliché 1 : Bismuth pur
épaisseur 400 Å



Cliché 2 : Bi-Sb (1,7 % Sb)
épaisseur 400 Å



Cliché 3 : Bi-Sb (5 % Sb)
épaisseur 450 Å



Cliché 4 : Bi-Sb (7 % Sb)
épaisseur 400 Å

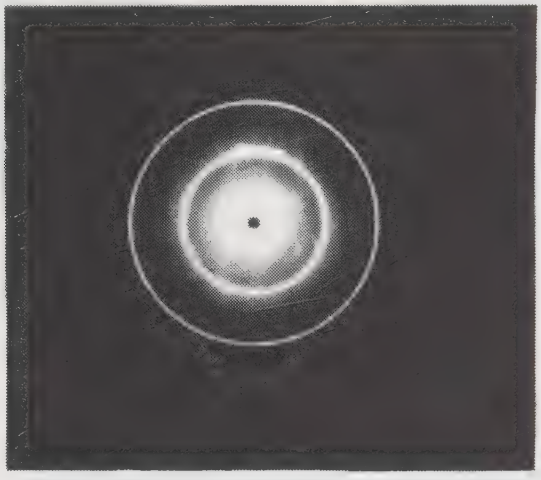
La formule de Bragg $\lambda = 2\ d \sin \theta$ nous permet de prévoir des angles de diffraction très petits ; nous la remplacerons par la formule approchée $\lambda \simeq 2\ d\theta$.

En mesurant le diamètre D de l'anneau nous aurons :

$$d = \frac{2\ L\ \lambda}{D}$$

où L est la distance de la couche au plan d'observation du cliché. L'étude du diagramme consiste à identifier les anneaux à partir des mesures de D et des données cristallographiques du bismuth.

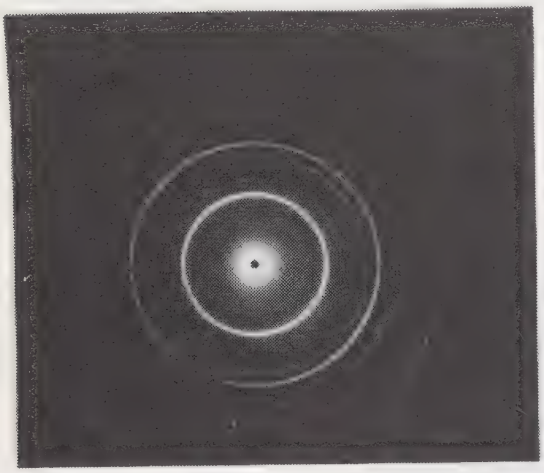
Le cliché 5 correspondant au bismuth est remarquable par l'absence de certains anneaux donnés comme très intenses.



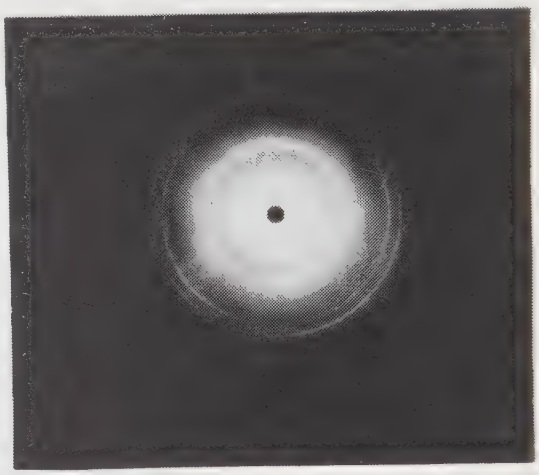
Cliché 5 : Diagramme de diffraction électronique d'une couche de 400 Å de bismuth.

Par contre le dépouillement montre que les anneaux intenses correspondent à des plans hko, ce qui confirme l'existence d'une texture avec l'axe trigonal perpendiculaire au plan du substrat. Il apparait aussi d'autres anneaux de faible intensité (102,212...) ne correspondant pas à des plans hko, ceci veut donc dire que la texture n'est pas parfaite et qu'il existe néanmoins une légère désorientation par rapport à la direction préférentielle.

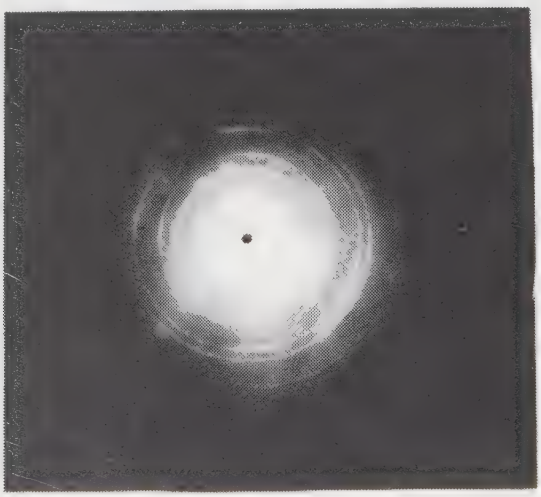
Les clichés 6,7 et 8 correspondants aux alliages bismuth-antimoine ne diffèrent pas fondamentalement de ceux du bismuth. Il est à noter que l'on n'observe pas de dédoublement d'anneaux (l'un correspondant au bismuth et l'autre à l'antimoine) et qu'il y a par conséquent sur le substrat une solution solide bismuth-antimoine.



Cliché 6 : diagramme de diffraction pour une couche de Bi-Sb (1,7 % Sb)



Cliché 7 : diagramme de diffraction pour une couche de Bi-Sb (5 % Sb)



Cliché 8 : Diagramme de diffraction pour une couche de Bi-Sb (7 % Sb)

Par ailleurs, nous retrouvons les anneaux intenses correspondants aux plans kho. Dans certains cas (cliché 8) nous retrouvons un nombre plus grand d'anneaux de faible intensité et des renforcements sur ces anneaux ; cela veut dire que la désorientation est plus importante que dans le bismuth pur et qu'il peut exister une texture double de la couche.

Les paramètres a et c de la maille hexagonale des alliages Bi-Sb ont une valeur intermédiaire entre les paramètres de la maille du bismuth et ceux de l'antimoine.

Les mesures du diamètre de l'anneau 110 des différents clichés nous montrent que le rapport $\frac{c}{a}$ décroit avec le pourcentage d'antimoine, mais la précision des mesures en microscopie électronique n'est pas suffisante pour pouvoir tirer des valeurs quantitatives du rapport $\frac{c}{a}$; en effet, la longueur d'onde des électrons peut subir des fluctuations d'une manipulation à l'autre.

En résumé, nous pouvons dire qu'il n'existe pas de différence notable entre les couches de bismuth et celles de bismuth-antimoine :

- les tailles de grains sont de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche.

- les couches de Bi et de Bi-Sb présentent une forte texture avec l'axe trigonal perpendiculaire au plan du substrat.

- le bismuth et l'antimoine forment une solution solide, le rapport $\frac{c}{a}$ de la maille hexagonale décroit avec le pourcentage d'antimoine.

2.2 - Contrôle chimique de la composition -

Lors de la préparation des couches, nous avons accés à la composition par la connaissance des vitesses d'évaporation du bismuth et de l'antimoine (cf paragraphe 1.3.2). Une méthode mise au point au laboratoire (26) permet de déterminer la composition par dosage chimique du bismuth et de l'antimoine mis en solution. Cette méthode est précise puisqu'elle permet de doser des quantités de l'ordre de 50 microgramme. De plus elle ne nécessite pas la connaissance des densités des matériaux en couches minces.

Nous donnons dans le tableau suivant la comparaison des résultats, entre la méthode des vitesses d'évaporation et l'analyse chimique.

% Sb en cours d'évaporation	3,8	5,8	8,6	11,6	7,8	13,7	22
% Sb chimique	3,7	5,4	8,3	10,7	7,1	13,3	19,4

Ce tableau nous montre que les pourcentages annoncés sont toujours supérieurs à ceux déduits de l'analyse chimique ; l'écart entre les deux valeurs est en général de l'ordre de 5 %. Cette différence peut s'expliquer par le fait que nous prenons pour le calcul des pourcentages, les densités du matériau en couche mince égales à celles du matériau massif.

C H A P I T R E III

DISPOSITIFS des MESURES

1 - MESURE DU COEFFICIENT DE JAUGE -

1.1 - Dispositif d'application de la déformation -

La déformation est créée par la flexion plane du support encastré à une extrémité. Nous allons calculer les déformations exercées sur un support parallélipipédique encastré à l'une de ces extrémités AA' et libre à l'autre extrémité BB' (figure 17).

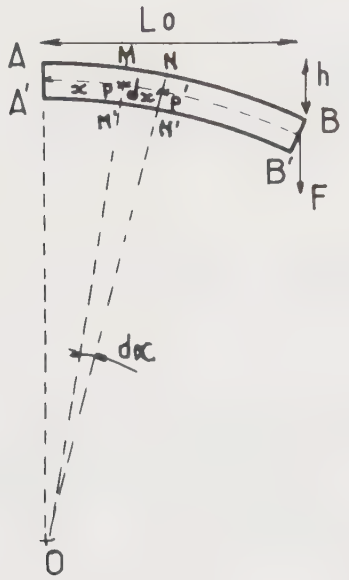


Figure 17 : Déformation d'un support encastré à l'une de ses extrémités

Appliquons une force F à l'extrémité libre de ce support de longueur L_o et d'épaisseur t. Soient MN et M'N' deux sections droites du support distantes de x et x + dx de l'extrémité fixe AA' et O le centre de courbure de l'arc PP' de la fibre neutre.

Le moment fléchissant est :

$$C = Ej \frac{d\alpha}{dx}$$

E : module d'Young du support

j : moment d'inertie de la section droite par rapport à l'axe passant par P et perpendiculaire à la section droite.

$d\alpha$: angle au centre de l'arc PP'

Soient L la longueur AB et L_o la longueur de la fibre neutre.
Nous aurons :

$$L = \int_0^{Lo} (1 + \frac{t}{2} \frac{d\alpha}{dx}) \, dx = Lo + \frac{t}{2} \int_0^{Lo} \frac{C}{Ej} \, dx$$

Or :

$$C = F (L_o - x)$$

D'où :

$$L - L_o = \frac{t}{4 Ej} F L_o^2$$

La flèche h prise par le support à l'extrémité libre BB' est reliée à la force F par :

$$h = \frac{F L_o^3}{3 Ej}$$

Nous obtenons un allongement relatif moyen :

$$\frac{\delta L}{L} = \frac{3 ht}{4 L_o^2} \quad (3)$$

Cette relation permet de connaitre la déformation en fonction de trois paramètres qui sont :

- la flèche imposée au support
- l'épaisseur du support
- la longueur du support

1.2 - Montage pratique -

Le support choisi est en plexiglass ; il est encastré à une extrémité entre deux machoires Les dimensions de ce support sont :

- épaisseur t = 1mm
- longueur de la partie libre L_o = 26 mm
- larguer 20 mm

La flèche est imposée et mesurée à l'aide d'une vis micrométrique graduée au 1/100 de mm(figure 18).

Pour la mesure du coefficient de jauge transverse, la couche doit être perpendiculaire à la déformation.

Nous évaporons sur un même substrat cinq couches de formes rectangulaires (12 mm x 1 mm) que nous numérotons de 1 à 5, la couche n° 1 étant la plus proche de l'extrémité fixe du support.

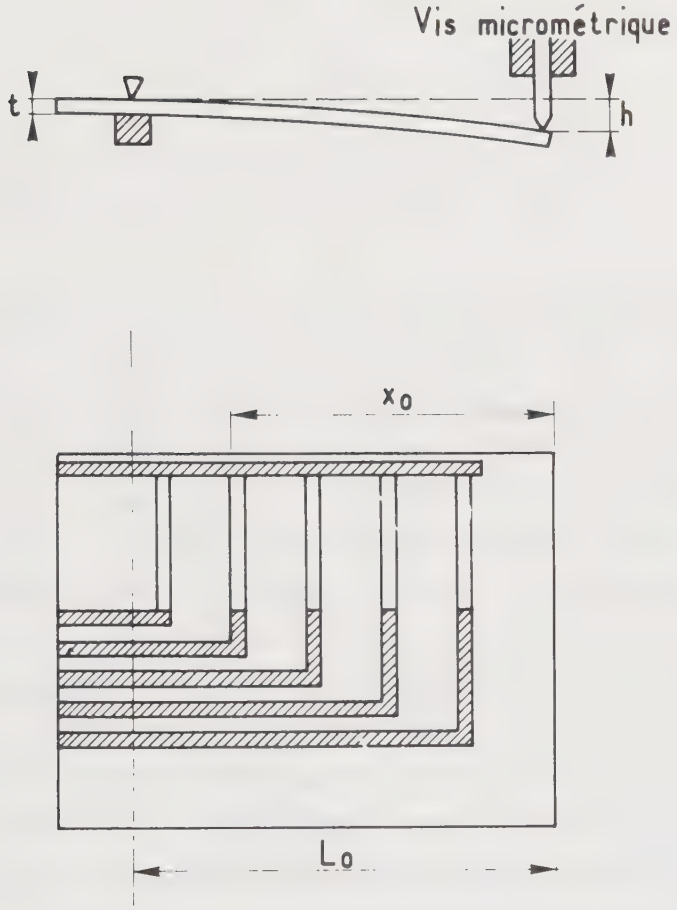


Figure 18 : Dispositif de mesure du coefficient de jauge.

Les contacts sont réalisés par des dépôts d'argent (partie hachurée sur la figure 18) permettant la soudure de fils de cuivre à l'indium. Dans la géométrie ainsi choisie, nous avons deux jonctions Bi-Ag dotées d'un pouvoir thermoélectrique assez élevé (50 μV/K), mais ces deux jonctions étant de sens opposés et à la même température, nous n'avons détecté aucun pouvoir thermoélectrique. D'autre part, dans une lame en flexion, les déformations ne sont pas les mêmes en tous les points. Si la couche n'occupe pas toute la longueur du support, la relation (3) n'est plus applicable. Nous aurons dans ce cas :

$$\frac{\delta L}{L} = \frac{3\ ht\ x_o}{2\ L_o^3} \qquad (4)$$

x_o : distance de la couche à l'extrémité libre du support

Nous utiliserons cette formule pour la détermination du coefficient de jauge.

Nous supposerons aussi que la couche subit les même déformations que le support. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée, mais la reproductibilité des mesures semble prouver sa validité.

Pour les mesures à 77 K, l'ensemble du système est plongé dans un dewar contenant de l'azote liquide.

Pour les mesures de variation de résistance à flèches variables, la vis micrométrique est actionnée par un moteur à vitesse constante.

1.3 - Phénomène de relaxation et calcul du coefficient de jauge -

Lorsqu'une couche de bismuth est soumise à une déformation, la variation de résistance n'est pas constante dans le temps. Si l'on applique une contrainte sous forme d'une fonction échelon dans le temps, on a d'abord une variation rapide de résistance à l'instant t_1 d'application de la contrainte suivie d'une décroissance lente jusque stabilisation à un instant t_2. ($t_2 - t_1$ 1 mm, figure 19).

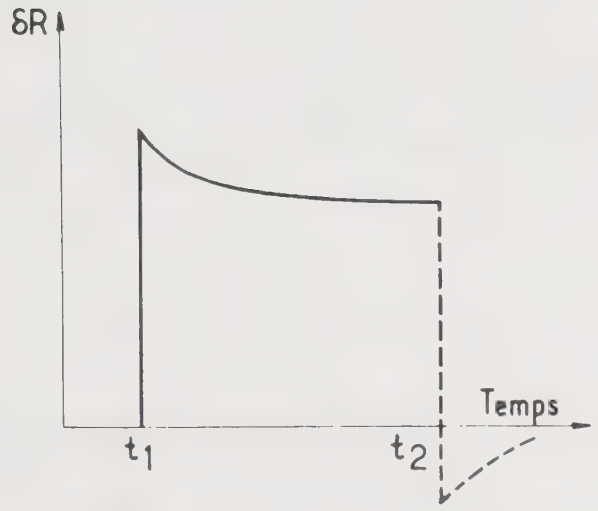


Figure 19 : Phénomène de relaxation

L'écart entre la valeur de résistance stabilisée et la valeur de résistance instantanée est d'une importance notable. Nous prendrons cette valeur de résistance stabilisée pour le calcul du coefficient de jauge.

Dans la flexion plane d'une lame, il existe des déformations dans toutes les directions. A une déformation $\frac{\delta L}{L}$ de la couche dans la direction principale, correspond une déformation $-\sigma \frac{\delta L}{L}$ dans le sens perpendiculaire, où σ est le coefficient de Poisson du matériau qui constitue le support. Il faudrait pour déterminer les vraies valeurs de k_T et k_L, mesurer les variations de résistance pour un courant parallèle à la déformation et un courant perpendiculaire à la déformation ; une combinaison de ces deux valeurs permettrait d'avoir accés à k_T et k_L. Nous nous contenterons de mesurer la variation de résistance perpendiculairement à la déformation et dans tout ce qui suit nous désignerons par k_T le coefficient de jauge calculé à partir de cette valeur de $\frac{\delta R}{R}$. Nous verrons par la suite (cf chapitre IV) que ceci facilite l'interprétation des résultats.

1.4 - Mesure de la variation de résistance -

La variation de résistance est mesurée par une méthode classique d'opposition, la couche étant alimentée par courant continu I ; nous mesurons donc une variation de tension $\delta V = I\,\delta R$. Le courant est faible pour éviter tout échauffement dans la couche. Lorsqu'aucune déformation n'est appliquée au support on équilibre le montage pour avoir une valeur nulle de δV. La mesure de δV se fait à l'aide d'un millivoltmètre ; la précision des mesures est de l'ordre de 2 %.

Nous avons vérifié la proportionnalité de $\frac{\delta V}{V}$ à la distance $L_o - x_o$ de la couche à l'extrémité fixe du support et ceci pour plusieurs valeurs de flèche (figure 20).

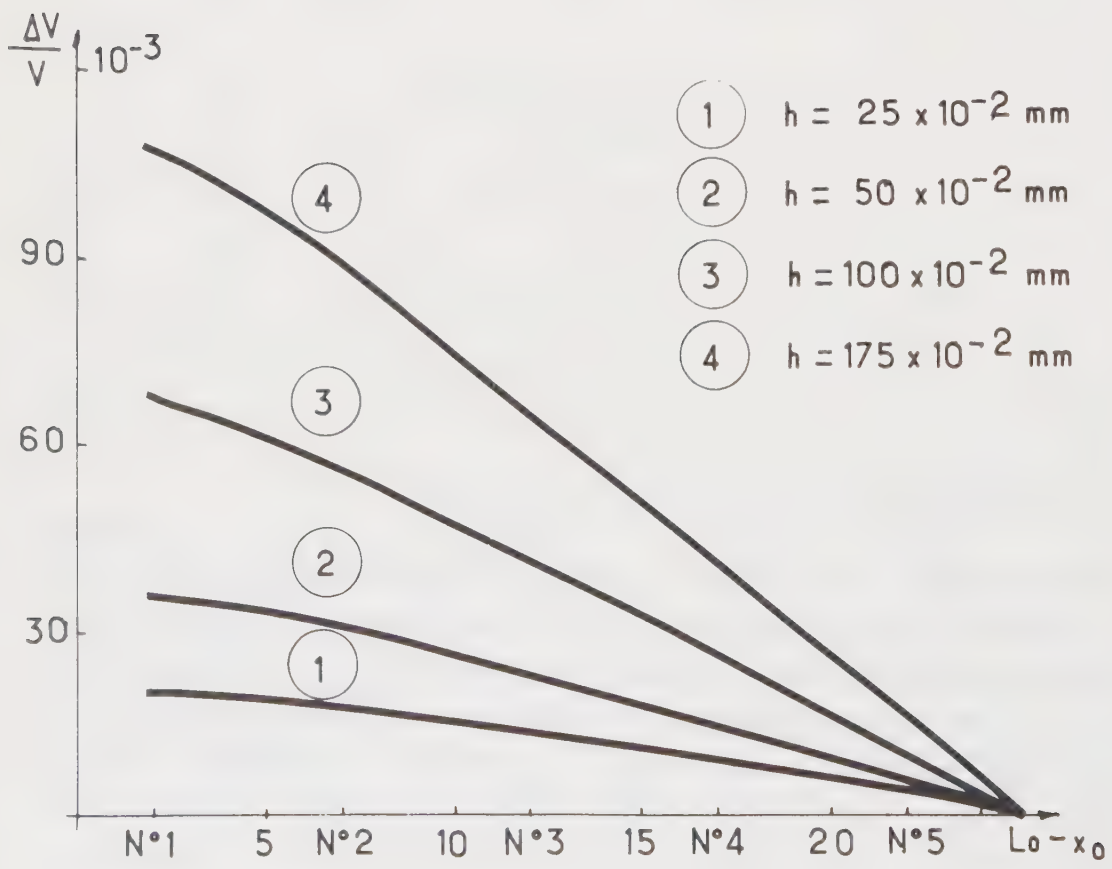


Figure 20 : Proportionnalité de $\frac{\Delta V}{V}$ à la distance de la couche à l'extrémité fixe du support

La relation $\frac{\Delta V}{V} = f(x_o)$ est linéaire pour $L_o - x_o > 7$ mm, quelle que soit la valeur de flèche choisie.

Nous avons utilisé par la suite la couche présentant la plus grande sensibilité tout en vérifiant la relation précédente, c'est-à-dire la couche n° 2.

2 - MESURES DE CONDUCTIVITE ET D'EFFET HALL -

2.1 - Géométrie des dépôts -

Les mesures de conductivité et d'effet Hall se font en utilisant une sonde à 5 contacts : deux contacts pour le courant et trois pour les mesures de tension.

Pour ces mesures les dépôts sont préparés sur des substrats en verre. A l'endroit des contacts nous déposons de l'argent qui permet la soudure de fils de cuivre. Les mesures sont faites en courant continu en prenant la moyenne des valeurs correspondant aux deux sens de passage du courant. Nous n'avons pas observé d'écart appréciable entre ces deux valeurs.

2.2 - Dispositif de mesure à basse température -

Pour les mesures en fonction de la température entre 77 K et 300 K, l'échantillon est disposé sur un bloc de cuivre refroidi par une circulation d'azote liquide. Le bloc de cuivre est placé sous vide primaire de façon à éviter les échanges thermiques avec l'extérieur.

L'échantillon est d'abord refroidi à 77 K, puis réchauffé à l'aide de résistances de molybdène situées à l'intérieur du bloc de cuivre. La température est mesurée par un thermocouple cuivre-constantan soudé à l'indium sur la plaquette de verre. La stabilisation de température obtenue par ce système est suffisante pour mesurer les valeurs de conductivité et d'effet Hall à ± 1 K près.

2.3 - Recuit des dépôts -

Nous avons effectué des recuits sur certaines couches dans un four tubulaire sous atmosphère d'argon. L'échantillon est placé à l'intérieur d'un bloc de cuivre présentant une bonne inertie thermique pour obtenir une montée lente en température de l'échantillon. Pour les mesures de conductivité en cours de recuit, les contacts sont assurés par pression de lamelles de crysocal sur la couche.

C H A P I T R E IV

ETUDE DES COUCHES NON QUANTIFIEES

1 - ELASTORESISTANCE DE COUCHES MINCES DE BISMUTH -

Nous avons défini au chapitre I l'élastorésistance soit par un tenseur comprenant 8 coefficients indépendants, soit par le coefficient de jauge liant la variation de résistance à la variation de longueur. Dans le cas d'une couche à grains orientés, nous allons relier la valeur du coefficient de jauge k_T aux coefficients du tenseur d'élastorésistance ; puis nous déterminerons l'influence de l'orientation sur la variation du recouvrement de bandes lors de la déformation.

1.1 - Coefficients d'élastorésistance d'une couche mince orientée -

Dans un matériau polycristallin, pour connaître l'action d'une déformation appliquée à l'échantillon dans une direction déterminée, il est nécessaire d'effectuer une certaine moyenne pour tenir compte des orientations arbitraires des cristallites dans le plan de la couche.

Dans le système 1, 2 et 3 lié à un cristallite de la couche, nous pouvons écrire une relation tensorielle (avec les notations contractées) liant la variation de résistivité à la déformation :

$$\begin{bmatrix} \delta\rho_1 \\ \delta\rho_2 \\ \delta\rho_3 \\ \delta\rho_4 \\ \delta\rho_5 \\ \delta\rho_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} & 0 & 0 \\ m_{12} & m_{11} & m_{13} & -m_{14} & 0 & 0 \\ m_{31} & m_{31} & m_{33} & 0 & 0 & 0 \\ m_{41} & -m_{41} & 0 & m_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & m_{44} & 2m_{41} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & m_{14} & m_{11} - m_{12} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

Nous voulons calculer ce tenseur dans le système x,y,z (figure 21) qui est le système de mesure du coefficient de jauge. Soit α l'angle de la direction x et de la direction 1 liée à un cristallite de la couche (figure 21).

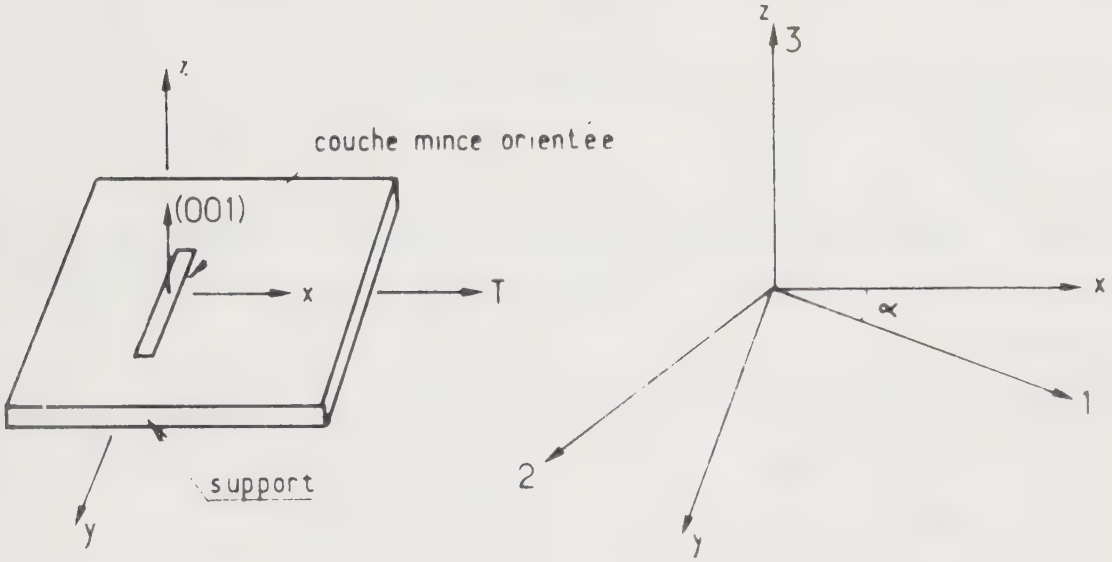


Figure 21 : Dispositif d'application de la contrainte

La matrice de passage du système 1, 2, et 3 au système x, y, z est :

$$(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Le tenseur d'élastorésistance dans x, y, z s'écrit :

$$m' = A\, m\, A^{-1}$$

Avec :

$$A = \begin{bmatrix} \cos^2\alpha & \sin^2\alpha & 0 & 0 & 0 & -2\sin\alpha\cos\alpha \\ \sin^2\alpha & \cos^2\alpha & 0 & 0 & 0 & 2\sin\alpha\cos\alpha \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ \sin\alpha\cos\alpha & -\sin\alpha\cos\alpha & 0 & 0 & 0 & \cos^2\alpha - \sin^2\alpha \end{bmatrix}$$

Pour une contrainte T exercée suivant la direction x (figure 21) et une mesure de variation de résistance suivant la direction y, nous obtenons :

$$\left(\frac{\delta\rho}{\rho}\right)_y = m'12\,\varepsilon_{xx} + m'11\,\varepsilon_{yy} + m'13\,\varepsilon_{zz} + m'14\,\varepsilon_{yz} + m'15\,\varepsilon_{xz} + m'16\,\varepsilon_{xy}$$

Avec :

$$m'12 = m_{12}$$
$$m'11 = m_{11}$$
$$m'13 = m_{13}$$
$$m'14 = m_{14}\cos^3\alpha - 3\,m_{14}\sin\alpha\cos^2\alpha$$
$$m'15 = m_{14}\sin^3\alpha - 3\,m_{14}\cos^2\alpha\sin\alpha$$
$$m'16 = 0$$

Pour tenir compte de l'orientation arbitraire des cristallites dans le plan de la couche, nous prenons la valeur moyenne sur α: les coefficients m'14 et m'15 s'annulent.

D'où :

$$\left(\frac{\delta\rho}{\rho}\right)_y = m_{12}\,\varepsilon_{xx} + m_{11}\,\varepsilon_{yz} + m_{13}\,\varepsilon_{zy}$$

La valeur du coefficient de jauge $k_T = \frac{\frac{\delta R}{R}}{\frac{\delta L}{L}} \simeq \frac{\frac{\delta \rho_{//}}{\rho}}{\frac{\delta L}{L}}$

s'exprime par la relation :

$$k_T = \frac{m_{12}}{\rho} + \frac{m_{11}}{\rho} \frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{xx}} + \frac{m_{13}}{\rho} \frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}}$$

Pour une contrainte T, les déformations du support sont :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{T}{E} \qquad \varepsilon_{yy} = -\sigma \frac{T}{E}$$

E et σ : module d'Young et coefficient de Poisson du support.

La couche subit les déformations ε_{xx} et ε_{yy} qui lui sont imposées par le support et une déformation ε_{zz} qui lui est propre. Nous avons :

$$\varepsilon_{zz} = -\sigma' \frac{T}{E'}$$

E' et σ' : module d'Young et coefficient de Poisson du bismuth suivant l'axe trigonal.

Nous obtenons alors :

$$k_T = \frac{m_{12}}{\rho} - \sigma \frac{m_{11}}{\rho} - \sigma' \frac{E'}{E} \frac{m_{13}}{\rho}$$

k_T comprend 3 coefficients d'élastorésistance, néanmoins compte-tenu des valeurs de σ et σ' (inférieurs à 0,5), les termes $-\sigma \frac{m_{12}}{\rho}$ et $-\sigma' \frac{E'}{E} \frac{m_{13}}{\rho}$ sont du second ordre par rapport à $\frac{m_{12}}{\rho}$.

Nous avons trouvé pour les couches lesplus épaisses (voisines de 3 000 Å) un coefficient de jauge $k_T = 25$ à température ambiante. La valeur de k_T que nous pouvons calculer à partir de m_{12} est égale à 28, elle est très peu différente de celle trouvée expérimentalement.

Les résultats de microscopie électronique nous ont permis d'affirmer l'existence d'une texture avec l'axe trigonal perpendiculaire au plan du substrat pour les couches d'épaisseur voisine de 400 Å ; la valeur du coefficient de jauge à 300 K nous montre qu'il y a toujours prédominance de cette texture pour des couches de 3000 Å.

Nous confirmons ainsi, par une mesure électrique, l'existence d'une texture observée déjà par microscopie électronique.

1.2 - Influence de la texture sur la variation du recouvrement de bandes -

Pour une contrainte T exercée suivant la direction x la matrice des déformations dans le système x,y,z s'écrit dans le cas le plus général :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

Dans le système d'axe du cristallite, la matrice des déformations s'écrit :

$$\varepsilon_\alpha = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}\cos^2\alpha + \varepsilon_{yy}\sin^2\alpha + 2\,\varepsilon_{xy}\sin\alpha\cos\alpha & \varepsilon_{yy}\cos^2\alpha - \varepsilon_{xy}\sin^2\alpha - \varepsilon_{xx}\sin\alpha\cos\alpha + \varepsilon_{xy}\sin\alpha\cos\alpha & \varepsilon_{xz}\cos\alpha + \varepsilon_{yz}\sin\alpha \\ \varepsilon_{xy}\cos^2\alpha + \varepsilon_{xy}\sin^2\alpha + \varepsilon_{yy}\sin\alpha\cos\alpha - \varepsilon_{xx}\sin\alpha\cos\alpha & \varepsilon_{xx}\sin^2\alpha + \varepsilon_{yy}\cos^2\alpha + 2\,\varepsilon_{xy}\sin\alpha\cos\alpha & -\varepsilon_{xz}\sin\alpha + \varepsilon_{yy}\cos\alpha \\ \varepsilon_{xz}\cos\alpha + \varepsilon_{zy}\sin\alpha & -\varepsilon_{xy}\sin\alpha + \varepsilon_{zy}\cos\alpha & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

En prenant la valeur moyenne sur α, cette matrice des déformations devient :

$$\bar{\varepsilon}_\alpha = \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}$$

Or la variation du recouvrement de bandes du bismuth massif sous déformation est telle que :

$$\Delta_o^c = \Delta_o + E_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + E_2\,\varepsilon_3 \quad \text{avec} \quad E_2 = E_1$$

Pour une couche mince orientée nous obtenons donc :

$$\Delta_o^c = \Delta_o + E_1(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz}) \qquad (4)$$

Nous pouvons remplacer ε_{xx}, ε_{yy} et ε_{zz} par les valeurs données au paragraphe précédent, la relation (4) s'écrit alors :

$$\Delta_o^c = \Delta_o + E_1 \left[\frac{T}{E} - \left(\frac{\sigma}{E} - \frac{\sigma'}{E'}\right) T\right]$$

Le terme $\left(\frac{\sigma}{E} - \frac{\sigma'}{E'}\right) T$ est petit devant $\frac{T}{E}$, d'où :

$$\Delta_o^c \simeq \Delta_o + E_1 \frac{T}{E} = \Delta_o + E_1 \varepsilon_{xx} \qquad (5)$$

Nous voyons donc que la variation moyenne du recouvrement de bandes ne dépend pratiquement que de ε_{xx} que nous noterons par la suite ε_x ; c'est-à-dire que cette variation n'est fonction que de la déformation existant dans la direction d'application de lacontrainte.

1.3 - Influence des mobilités sur la valeur du coefficient de jauge des couches minces de bismuth -

Selon ABELES et MEIBOON (27) la conductivité mesurée perpendiculairement à l'axe trigonal est :

$$\sigma = ne \left(\frac{\mu_1 + \mu_2}{2}\right) + pe \left(\frac{\mu_1 + \mu_2}{2}\right)$$

$n = p$: densité des électrons et des trous

μ et ν : mobilité des électrons et des trous

Lorsque l'échantillon est soumis à une déformation, nous avons une variation de conductivité donnée par :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma \varepsilon_x} = \frac{\Delta n}{n \varepsilon_x} + \frac{\left(\frac{\mu_1 + \mu_2}{2}\right) + 1}{\frac{\mu_1 + \mu_2}{2} + \nu} \times \frac{1}{\varepsilon_x}$$

La variation du nombre de porteurs a été calculée par JAIN (22) il a obtenu en utilisant le modèle à deux bandes paraboliques :

$$\frac{\Delta n}{n \varepsilon_x} = \frac{E_1}{kT} \frac{1}{\frac{F\frac{1}{2}(E^e F/kT)}{F'\frac{1}{2}(E^e F/kT)} + \frac{F\frac{1}{2}(E^t F/kT)}{F'\frac{1}{2}(E^t F/kT)}}$$

$F\frac{1}{2}$ et $F'\frac{1}{2}$ désignent l'intégrale de Fermi et sa dérivée

E_1 : potentiel de déformation

Pour une dégénérescence complète du fluide électronique, la variation du nombre se réduit à (22) :

$$\frac{\delta n}{n\varepsilon x} = \frac{3}{2} \frac{E_1}{\Delta_o} \qquad (7)$$

A 4,2 K JAIN (22) a trouvé pour le bismuth massif $\frac{\delta n}{n\varepsilon x} = 116$. Suivant la relation (6) le rapport entre la variation du nombre de porteurs à 77 K et 4,2 K est égal à 1,4 ; de sorte que :

$$\left(\frac{\delta n}{n\varepsilon x}\right)_{77\ K} = 88$$

Or le coefficient de jauge dépend de la variation du nombre de porteurs et de la variation de mobilité. Comme pour les couches les plus épaisses la valeur du coefficient de jauge vaut 73 à 77 K, elle dépend donc essentiellement de la variation du nombre de porteurs. Ceci se comprend : en effet les mesures de conductivité en fonction de la température montrent que la mobilité est essentiellement limitée par la taille des grains. Lors de l'application d'une contrainte il y a bien une légère déformation des grains mais qui influe peu sur les mobilités.

A partir de k_T à 77 K, nous pouvons calculer la valeur du potentiel de déformation pour les couches non quantifiées.

$$(k_T)_{77\ K} \simeq \frac{3}{2 \times 1,4} \frac{E_1}{\Delta_o}$$

Nous obtenons $E_1 = 2,45$ eV pour $\Delta_o = 36$ meV ; cette valeur est voisine de celle donnée par JAIN (22).

2 - PASSAGE de l'ETAT SEMI-CONDUCTEUR à l'ETAT SEMI-METALLIQUE dans les COUCHES de BISMUTH-ANTIMOINE NON QUANTIFIEES -

Nous allons étudier dans ce paragraphe les propriétés de couches minces de bismuth-antimoine et plus particulièrement essayer de mettre en évidence la transition état semi-métallique - état-conducteur dans les couches non quantifiées.

2.1 - Résultats expérimentaux-

2.1.1 - Mesure de conductivité et d'effet Hall -

Nous avons mesuré les valeurs de conductivité et de constante de Hall en fonction de la température de 77 K à 300 K. Les couches ont été condensées sur des substrats en verre à température ambiante. Sur la fig. 22, nous donnons la variation de conductivité en fonction de la température pour différents pourcentages, les couches ont dans tous les cas une épaisseur voisine de 3000 Å. La conductivité est une fonction croissante de la température pour tous les pourcentages d'antimoine ; le coefficient de température de la résistance $(\frac{1}{R}\frac{dR}{dt})$ est négatif.

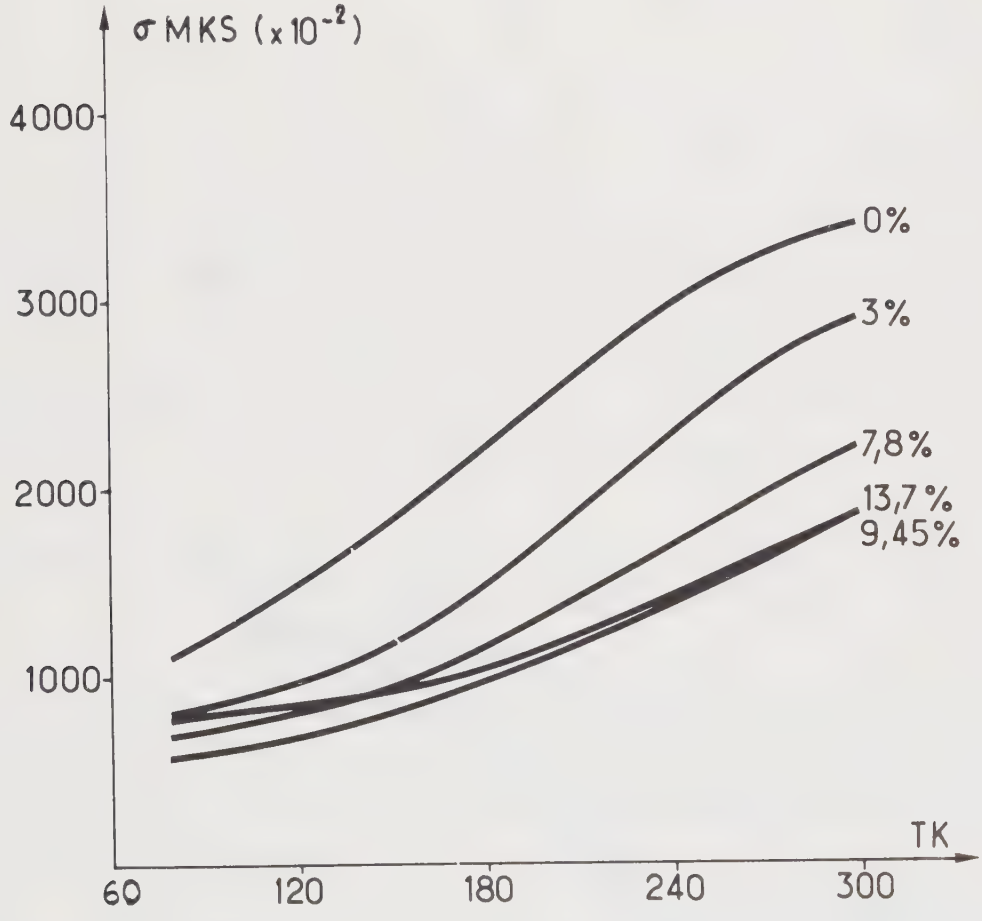


Figure 22 : Variation de conductivité en fonction de la température

La conductivité en fonction du pourcentage d'antimoine est représenté sur la figure 23.

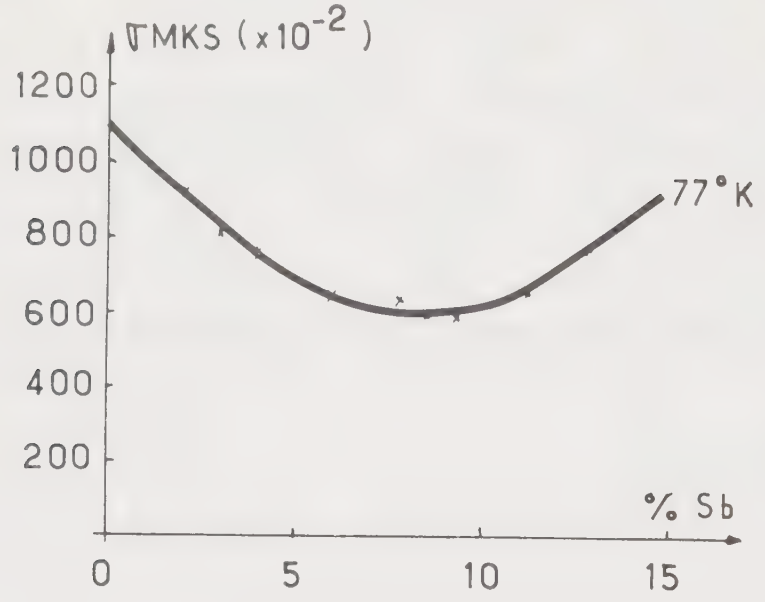


Figure 23 : Conductivité en fonction du pourcentage d'antimoine.

Quelles que soient la température et la composition de la couche, la constante de Hall est indépendante de l'induction magnétique tout au moins pour des inductions inférieures à 0,8 tesla. La fig. 24 représente la variation de la constante de Hall en fonction de la température pour différentes compositions.

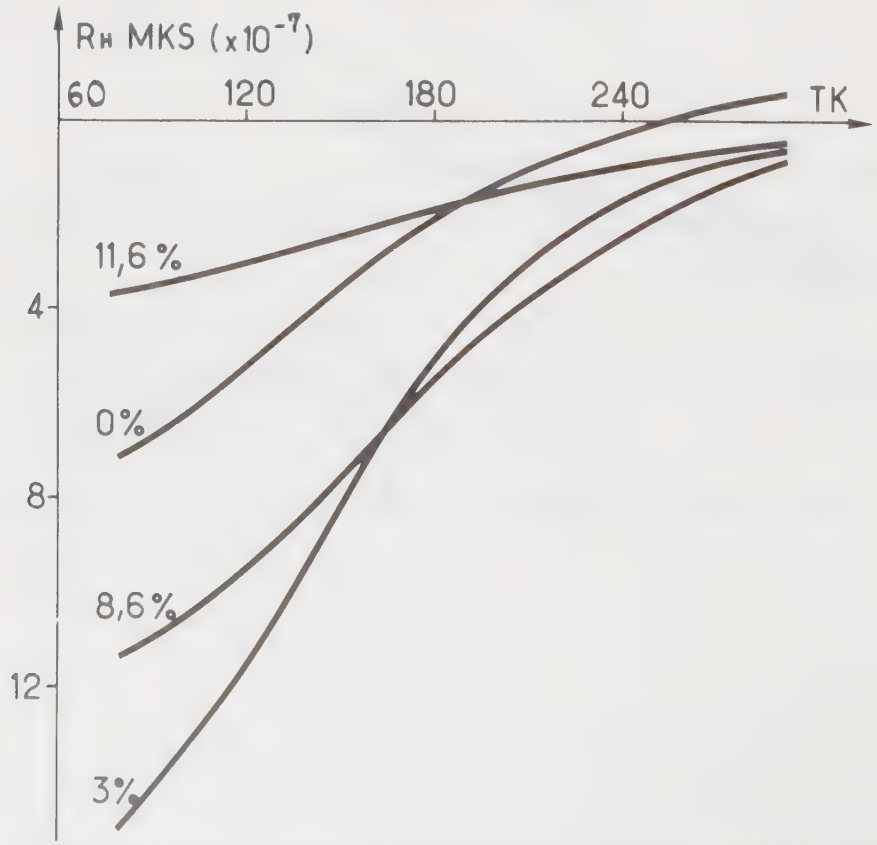


Figure 24: Variation de la constante de Hall en fonction de la température

Pour toutes les couches la constante de Hall est négative à basse température, la valeur de cette constante de Hall dépend fortement du pourcentage d'antimoine (figure 25).

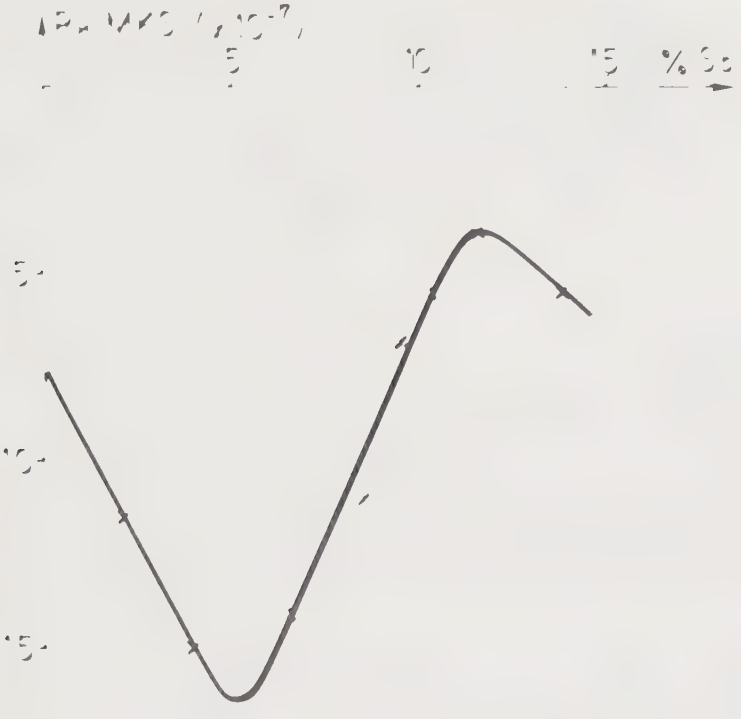


Figure 25 : Variation de la constante de Hall en fonction du pourcentage d'antimoine

2.1.2 - Mesure d'élastorésistance -

Nous avons mesuré le coefficient de jauge d'élastorésistance en fonction du pourcentage d'antimoine à 300 K et 77 K (fig. 26). Cette étude a été faite sur des couches d'épaisseur constante voisine de 3 000 Å.

Les valeurs de k_T sont très différentes à 300 K et 77 K, mais les allures de variation sont semblables. On remarque en particulier une forte variation du coefficient de jauge pour des pourcentages inférieurs à 4 % et un minimum au voisinage de cette valeur.

On observe aussi un maximum pour un pourcentage voisin de 7,5 %.

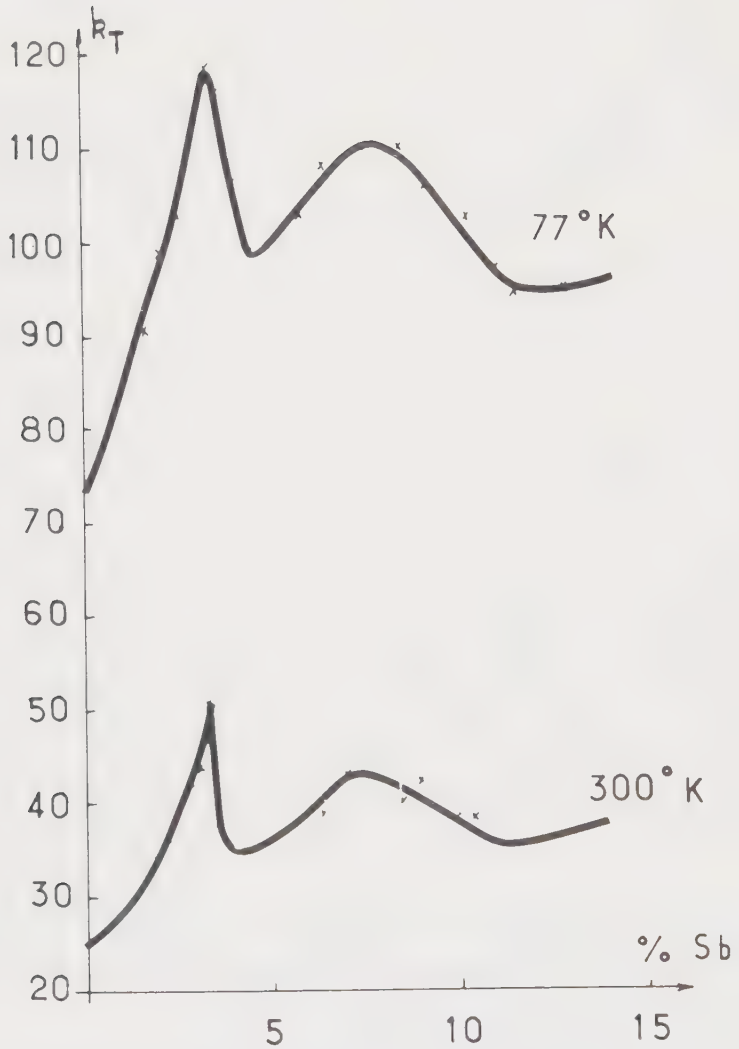


Fig. 26 : Coefficient de jauge en fonction du pourcentage d'antimoine à 300 K et 77 K.

2.2 - Mise en évidence du passage à l'état semi-conducteur

2.2.1 - Détermination de la bande inerdite à partir des mesures de conductivité -

Pour expliquer la variation de conductivité en fonction de la température de couche minces de Bi-Sb, nous allons faire un rappel des résultats obtenus sur les couches minces de bismuth. (13)

Ces résultats ont montré que :

- la prédominance de la variation du nombre de porteurs sur celle de la mobilité fait que la conductivité est une fonction croissante de la température.

- la variation du nombre de porteurs à basse température est voisine de la loi $n = n_o + a\,T^2$ (a est une constante).

- la variation de mobilité avec la température est comparable à celle du matériau massif, mais les valeurs sont beaucoup plus faibles. Cette différence s'explique par un effet dimensionnel dû à la taille des grains.

Dans le cas de couches minces de Bi-Sb, la conductivité est encore une fonction croissante de la température. Alors que dans les alliages massifs, le passage de l'état semi-métallique à l'état semi-conducteur se marque par un changement de signe du coefficient de température de la résistance (6), pour les couches minces nous n'aurons pas un phénomène identique car dans les deux cas il y a prédominance de la variation du nombre de porteurs sur celle de la mobilité.

Si l'on considère que dans l'état semi-conducteur la diminution de résistivité lorsque la température croit est due essentiellement à la création de porteurs intrinsèques, on peut décrire cette variation par une loi de la forme (9) :

$$\rho = A \exp \frac{Eg}{2\,kT}$$

Eg : bande interdite dans l'état semi-conducteur

A : constante qui ne dépend pas de la température

Sur la figure 27, nous avons reporté $\mathrm{Log}\,\rho = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ pour différentes couches.

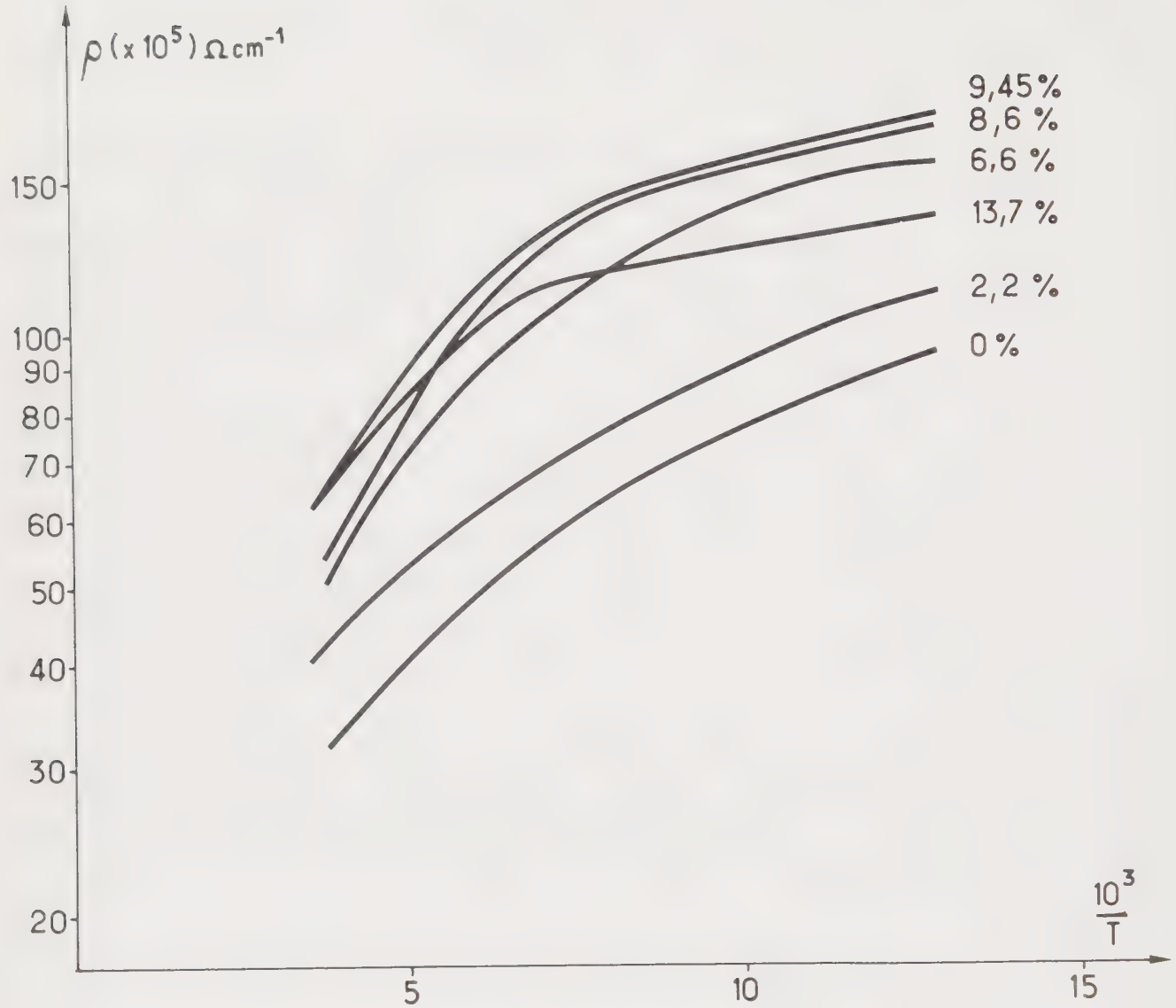


Fig. 27 : Variation de résistivité en fonction de l'inverse de la température

La courbe Log ρ = f $(\frac{10^3}{T})$ ne présente pas de partie linéaire pour les couches contenant moins de 6 % d'antimoine. Dans le cas contraire Log ρ est proportionnel à $\frac{10^3}{T}$ entre 77 K et 130 K, d'où le comportement semi-conducteur attribué à ces alliages.

La pente de cette partie linéaire permet d'avoir accés à la valeur de la bande interdite.

2.2.2 - Variation de la bande interdite en fonction du pourcentage -

La variation de la bande interdite E_g déduite des courbes précédentes est représentée sur la figure 28.

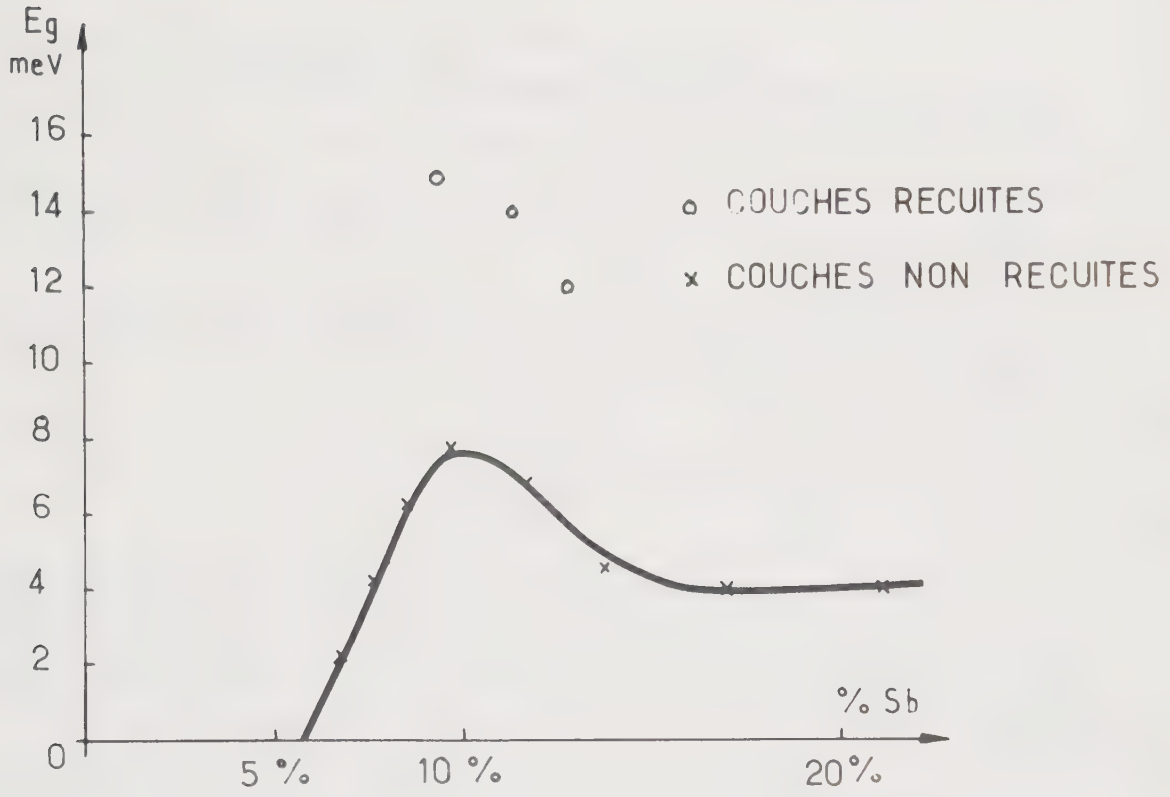


Figure 28 : Valeur de la bande interdite en fonction du pourcentage.

E_g passe par un maximum au voisinage de 10 % ; l'allure de variation est semblable à celle qu'à observé JAIN (6) (figure 6 du chapitre 1) sur les alliages massifs. Cependant les valeurs de E_g sont plus faibles dans notre cas. Cette différence peut s'expliquer pour plusieurs raisons :

- Les couches de Bi-Sb ont été préparées sur des substrats en verre à température ambiante. Il existe donc dans ces couches de nombreux défauts : dislocations, défauts cristallins....Ces défauts peuvent créer des niveaux supplémentaires dans la bande interdite ou déplacer la position des bandes d'énergie.

- La formule $\rho = A \exp \frac{Eg}{2\,kT}$ que nous utilisons pour déterminer la valeur de la bande interdite est applicable pour un semi-conducteur ayant une conductivité intrinsèque en supposant que les mobilités varient avec la température suivant une loi en $T^{-3/2}$. Il est donc nécessaire de prendre des précautions pour appliquer cette formule à un matériau de faible bande interdite et dont on connait mal la variation de mobilité en fonction de la température.

LE TRAON (13) a montré que pour les couches minces de bismuth la variation de mobilité avec la température est liée d'une part, à l'intérieur des grains, aux mécanismes classiques (phonons, défauts ponctuels....) que l'on retrouve dans le matériau massif et d'autre part aux réfléxions sur les barrières que constituent les joints de grains.

Dans le domaine de température entre 77 K et 200 K, les mobilités peuvent s'écrire (13) :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_o} + \alpha\, T^{3/2}$$

Nous avons donc une variation en fonction de la température comparable à celle du matériau massif ; mais les valeurs de mobilités sont beaucoup plus faibles, ceci est dû à une limitation par les grains.

Pour essayer de mettre en évidence l'influence de la taille des grains dans les couches minces de Bi-Sb, nous avons effectué des recuits sur certains couches.

2.2.2.1 - Influence d'un recuit -

Certaines couches de Bi-Sb ont été recuites jusque 240°C sous atmosphère d'argon. La variation de résistance d'une couche contenant 9 % d'antimoine, lors de la montée et de la descente en température, est représentée sur la figure 29.

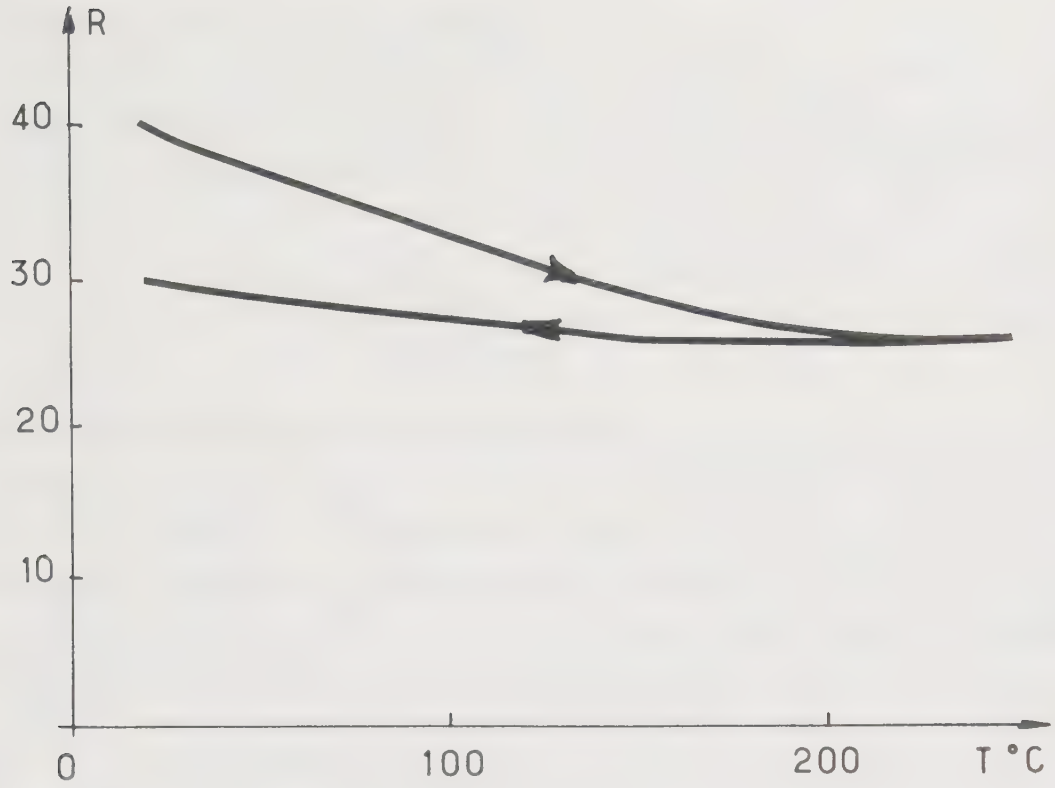


Figure 29 : Variation de résistance au cours du recuit.

La diminution de résistance quand la température augmente est liée à une augmentation du nombre de porteurs ; au voisinage de 200°C la résistance ne varie plus car la variation de mobilité avec la température qui s'oppose à celle du nombre de porteurs devient alors importante. Au refroidissement, larésistance de la couche varie beaucoup plus faiblement et sa résistance après recuit est de 30 % inférieur à la résistance initiale. Ceci s'explique en considérant les phénomènes, mis en jeu au cours du traitement thermique, qui sont essentiellement :

- élimination des défauts cristallins et des dislocatinns.
- augmentation de la taille des grains.

Nous avons mesuré comme précédemment, la résistivité des couches recuites entre 77 K et 300 K. la pente de la courbe $\log \rho = f(10^3/T)$ nous fournit encore la valeur de la bande interdite. Nous donnons les valeurs obtenues pour trois pourcentages différents (voir figure 28). Les valeurs obtenues sont plus grandes que dans le cas des couches non recuites et deviennent comparables aux résultats de JAIN sur le bismuth massif. Le recuit en augmentant la taille des grains diminue l'influence de ces grains sur la variation de mobilité avec la température. Nous avons dans ce cas une variation qui se rapproche de celle du matériau massif, d'où la concordance de nos résultats avec ceux de JAIN (6).

2.2.2.2 - Interprétation du maximum observé dans la courbe $E_g = f(\%\ Sb)$ -

Suivant le modèle défini au chapitre I, la variation de la bande interdite en fonction du pourcentage d'antimoine peut s'expliquer en considérant que (28) :

- la bande 2 de conduction (voir fig. 4) correspond à des électrons de faible masse efficace.
- la bande 1 est dite de "trous lourds" car la masse efficace des trous dans cette bande est très supérieure à celle des électrons.
- la bande 3 est dite des "trous légers" car la masse efficace est dans ce cas voisine de celle des électrons.

Entre 5,5 % et 6 % d'antimoine, le recouvrement des bandes 1 et 2 disparait : il apparait alors une bande interdite. Lorsque le pourcentage atteint 7,5 %, la bande 1 est située au niveau de la bande 3 des trous légers. Jusque 7,5 % la conductivité est due à une excitation thermique des porteurs depuis la bande 1 à la bande 2. Au-delà de 7,5 %, la bande 1 est située au-dessous de la bande 3, mais la masse efficace des trous dans la bande étant grande, l'excitation thermique a toujours lieu entre 1 et 2.

Il arrive un moment (% Sb $>$ 12 %) où la bande 1 est située très nettement au-dessous de la bande 3, dans ce cas la conductivité est due uniquement à une excitation thermique depuis 3 à 2.

Nous retrouvons dans ce cas la valeur de bande interdite directe entre 3 et 2, qui est indépendante du pourcentage. La valeur de 7,5 % correspondant à la bande 3 au niveau de la bande 1, est déduite en considérant que nous avons encore E_g égale à la bande interdite directe.

Le maximum observé, dans la variation de E_g, pour un pourcentage de 10 % peut être attribué à une contribution égale des bandes 1 et 3 à la conductivité.

2.2.3 - Variation du coefficient de jauge en fonction du pourcentage d'antimoine -

L'antimoine a pour effet de diminuer le recouvrement des bandes de valence et de conduction du bismuth, de même ce recouvrement diminue lorsqu'on applique une contrainte. La variation de k_T en fonction du pourcentage d'antimoine s'explique donc en considérant la superposition de ces deux phénomènes.

Cependant, il existe une différence entre l'action de l'antimoine et celle d'une déformation en ce sens que :

- l'antimoine entraine une diminution du recouvrement de bandes, mais la symétrie de la maille est conservée.
- dans le cas d'une contrainte uniaxiale, nous avons une déformation dans une direction privilégiée qui détruit la symétrie de la maille.

Pour les couches minces de bismuth, nous avons vu (cf chapitre IV) que la variation du nombre de porteurs sous déformation peut s'écrire :

$$\left(\frac{\delta n}{n \varepsilon_x}\right)_{77\ K} = \frac{3}{2} \times \frac{1}{1,4} \frac{E_1}{\Delta_o} \simeq \frac{E_1}{\Delta_o}$$

D'où :

$$k_T \simeq \frac{E_1}{\Delta_o}$$

BRANDT (29) a montré que pour les alliages Bi-Sb à l'état semi-métallique, le potentiel de déformation est pratiquement indépendant du pourcentage d'antimoine, et reste trés voisin de celui du bismuth. Nous pourrons donc écrire dans ce cas :

$$k_T \simeq \frac{E_1}{\Delta}$$

Δ : recouvrement des bandes de valence et de conduction des couches de Bi-Sb à l'état semi-métallique

Δ diminuant avec le pourcentage d'antimoine, le coefficient de jauge k_T doit augmenter, ce qui est bien confirmer par les courbes de la figure 26.

La diminution brutale du coefficient de jauge pour des pourcentages supérieurs à 4 % peut être attribuée à la disparition de l'état semi-métallique et par conséquent à l'apparition de l'état semi-conducteur.

2.2.4 - Variation de la constante de Hall -

Pour le bismuth, il existe deux valeurs de constante de Hall pour une induction magnétique, parallèle ou perpendiculaire à l'axe trigonal, qui sont :

$$R_{//} = \frac{-1}{ne} \times \frac{\mu_1 \mu_2 - \nu_1^2}{\left(\frac{\mu_1 + \mu_2}{2} + \nu_1\right)^2}$$

$$R_{\perp} = \frac{-1}{ne} \times \frac{\left(\frac{\mu_1 + \mu_2}{2}\right)\mu_3 - \nu_1 \nu_3}{\left(\frac{\mu_1 + \mu_2}{2} + \nu_1\right)\left(\mu_3 + \nu_3\right)}$$

μ_i et ν_i : mobilités des électrons et des tous

A cause de l'anisotropie, nous savons que $R_{//}$ est positif et que $R_{\perp}$ est négatif et que :

$$|R_{\perp}| \gg |R_{//}|$$

Nos mesures sont faites avec l'induction magnétique perpendiculaire au plan de la couche. Si la texture de la couche était parfaite, nous devrions avoir une constante de Hall R_H positive. Les valeurs négatives de R_H sont donc liées à une désorientation de la couche, même si cette désorientation est faible à cause des valeurs très différentes de la constante de Hall suivant les directions considérées.

La variation de la constante de Hall en fonction du pourcentage d'antimoine est difficile à interpréter ; elle peut être dû à :

- une variation du nombre de porteurs lorsque le recouvrement de bandes diminue.
- une variation de l'orientation des couches. Les résultats de microscopie électronique ne permettent pas de connaitre le pourcentage de désorientation des couches.

Il n'est donc pas possible de connaitre de façon simple l'influence de chacun de ces deux facteurs sur la variation de la constante de Hall à 77 K. Il semble néanmoins que la diminution de cette constante de Hall pour des pourcentages supérieurs à 5 % (figure 25) soit liée à la transition à l'état semi-conducteur.

Pour pouvoir tirer des conclusions à partir des mesures d'effet Hall, il faudrait : réaliser des couches d'orientation reproductible et connaitre l'influence des mobilités sur la constante de Hall. Une telle étude dépassant le cadre que nous nous étions fixé, nous l'avons pas poursuivi.

C H A P I T R E V

EFFETS LIES A LA QUANTIFICATION DU MOUVEMENT TRANSVERSE DES ELECTRONS ET DES TROUS DANS LES COUCHES MINCES DE BISMUTH ET DE BISMUTH-ANTIMOINE

1 - EFFETS DE TAILLE QUANTIQUES DANS L'ELASTORESISTANCE DE COUCHES MINCES DE BISMUTH -

De nombreuses études ont été effectuées ces dernières années pour mettre en évidence les effets de taille quantiques dans les couches minces de bismuth par des mesures de conductivité et d'effets galvanomagnétiques (30-35). Nous traiterons ici de l'influence de cette quantification sur les propriétés élastorésistives de couches minces de bismuth (36).

1.1 - Résultats expérimentaux -

1.1.1 - Coefficient de jauge en fonction de l'épaisseur -

Nous avons mesuré le coefficient de jauge à température ambiante pour des flèches de 50/100 de mm en fonction de l'épaisseur des dépôts (figure 30). Les points expérimentaux correspondent à des séries de couches placées de façon étagée dans l'évaporateur. Nous obtenons ainsi un échelonnement d'épaisseur d'environ 30 Å.

Nous observons une forte variation du coefficient de jauge pour des épaisseurs inférieures à 400 Å, et des minima aux voisinages de 400, 800 et 1100 Å. Pour confirmer ces accidents, nous avons suivi l'évolution au cours du temps de couches d'épaisseur voisine de 400 Å. Sur la figure 31 on peut se rendre compte que le coefficient de jauge passe d'abord par un maximum si l'épaisseur initiale est inférieure à l'épaisseur $d_o \simeq 420$ Å, (figure 31), et qu'il présente d'abord un minimum dans le cas contraire.

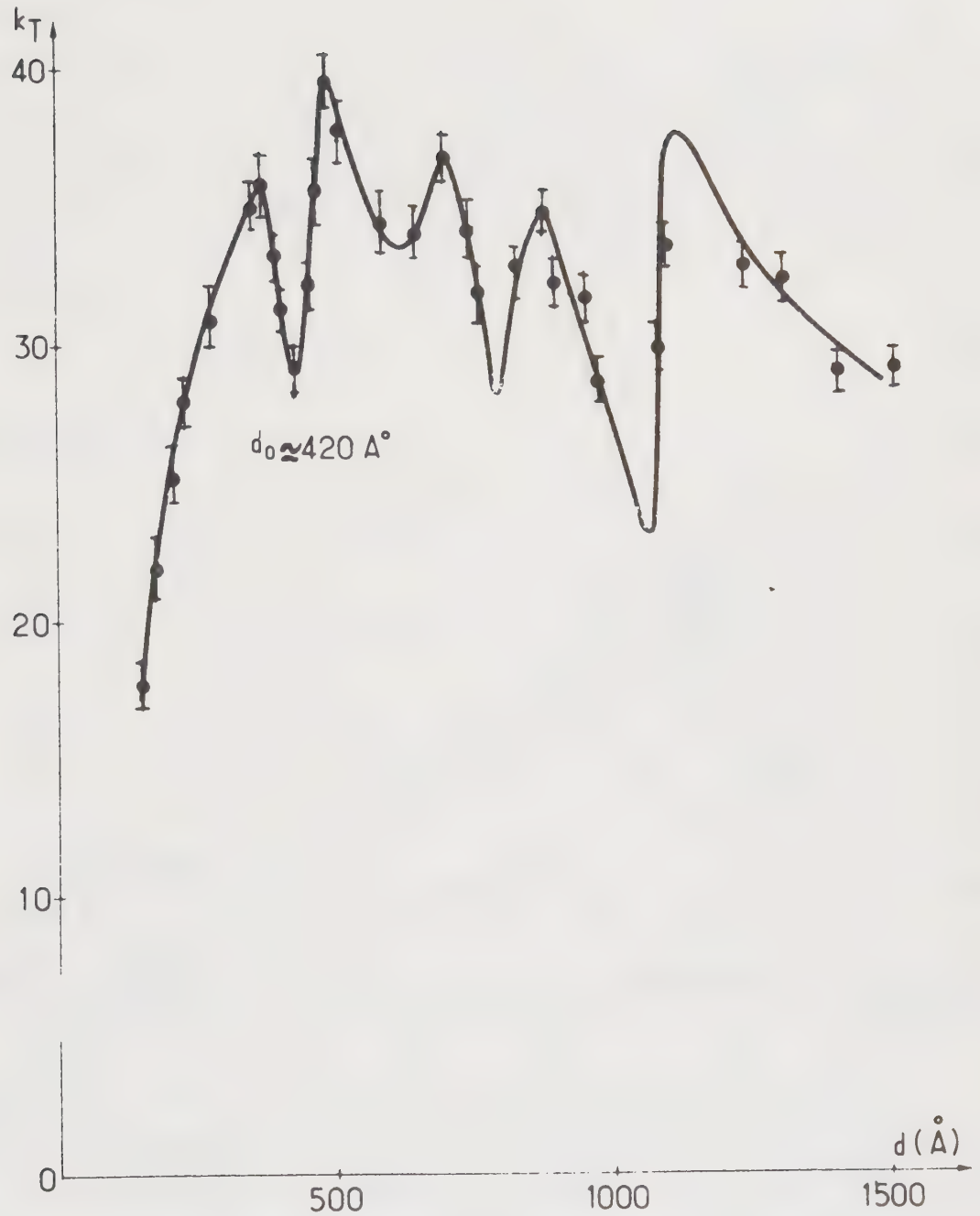


Figure 30 : Coefficient de jauge en fonction de l'épaisseur des couches

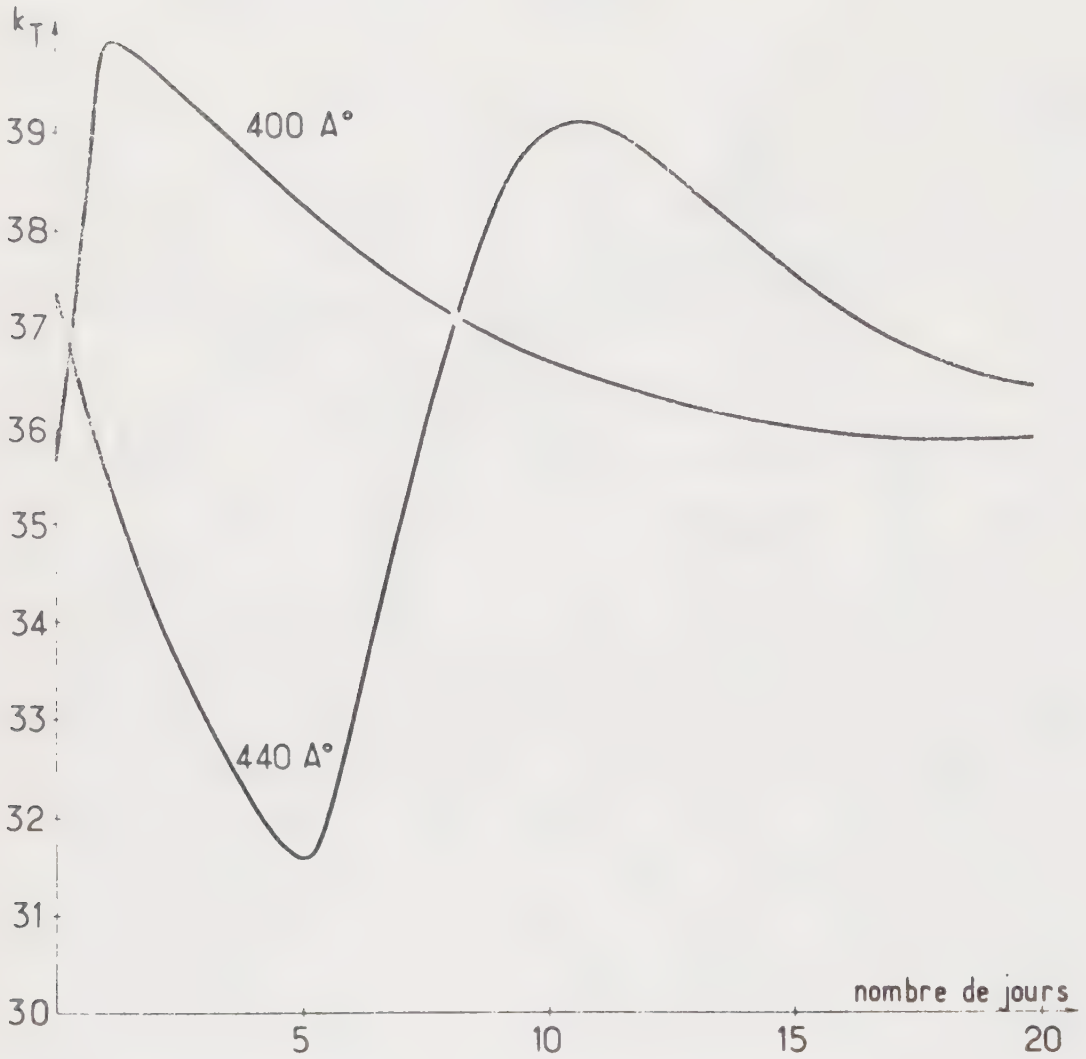


Figure 31 : Variation du coefficient de jauge en fonction du temps pour les couches d'épaisseur voisine de 400 Å

Cette variation peut être attribuée à une diminution de l'épaisseur effective du dépôt par oxydation superficielle. Nous avons vérifié en effet que l'absorption des gaz n'influe pas sur la valeur du coefficient de jauge ; pour cela à un instant donné nous avons fait désorber les couches sous ultra-vide. La valeur de k_T diminue alors très faiblement quelle que soit l'épaisseur de la couche pour reprendre ensuite sa valeur initiale.

1.1.2 - Variation du coefficient de jauge en fonction de la flèche -

Nous avons mesuré la variation de résistance des couches en fonction de la flèche h à température ambiante et à 77 K. la flèche maximale imposée est de 2 mm ; il lui correspond un allongement $\frac{\delta L}{L} \simeq 2 \times 10^{-3}$. Les valeurs positives de δR correspondent à une tension de la couche et les valeurs négatives à une compression. La résistance varie de façon monotone en fonction de la flèche à température ambiante, et ceci quelle que soit l'épaisseur de la couche (figure 32).

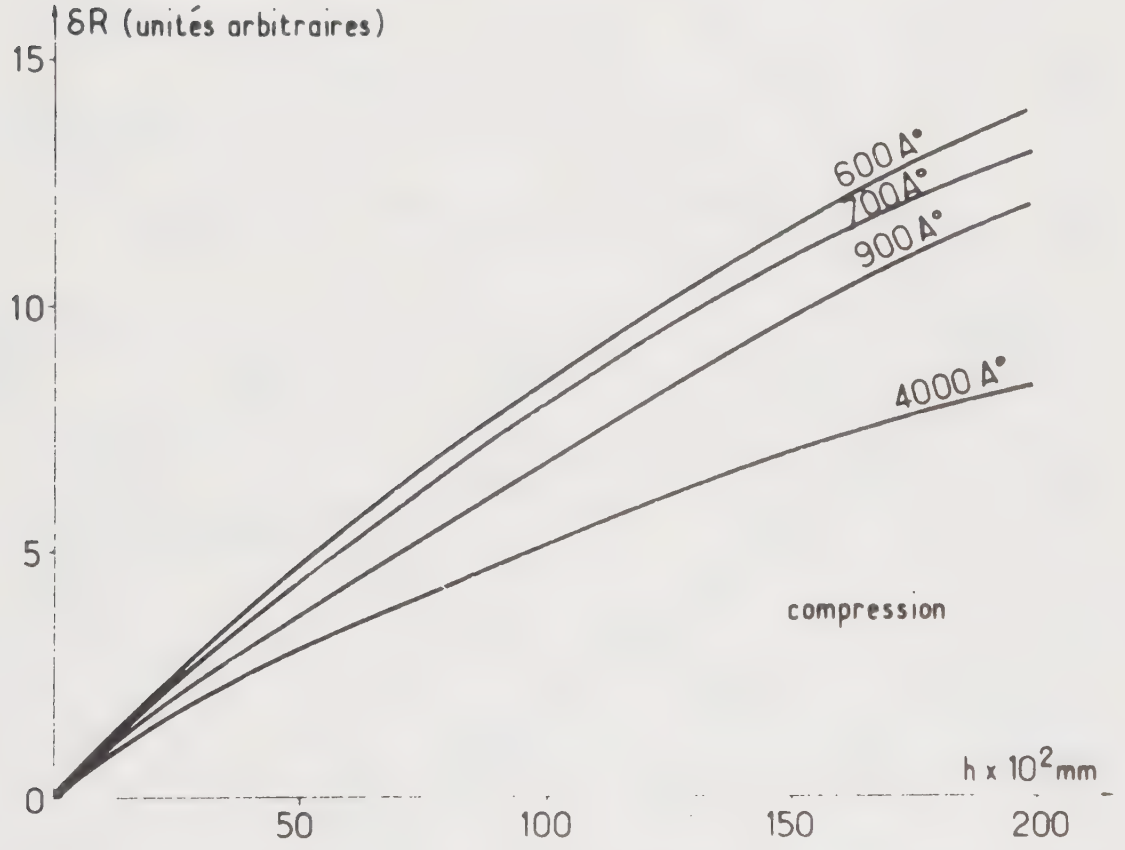


Figure 32 : Variation de résistance des couches en fonction de la flèche à température ambiante.

A 77 K, les variations de résistance sont monotones pour les couches les plus épaisses mais présentent des accidents pour les couches de plus faibles épaisseurs (fig.33), en tension et en compression.

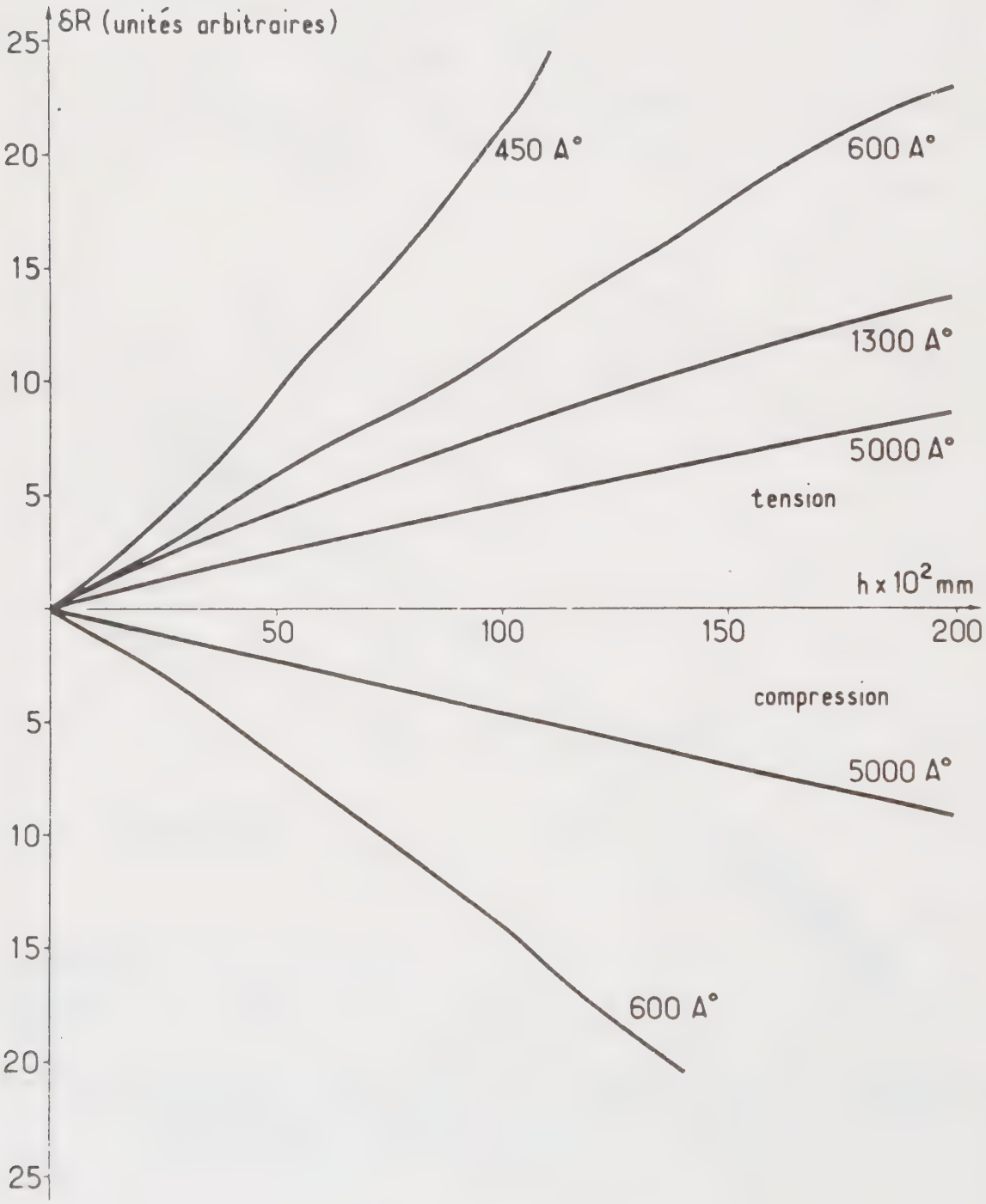


Fig. 33 : Variation de résistance des couches en fonction de la flèche à 77 K.

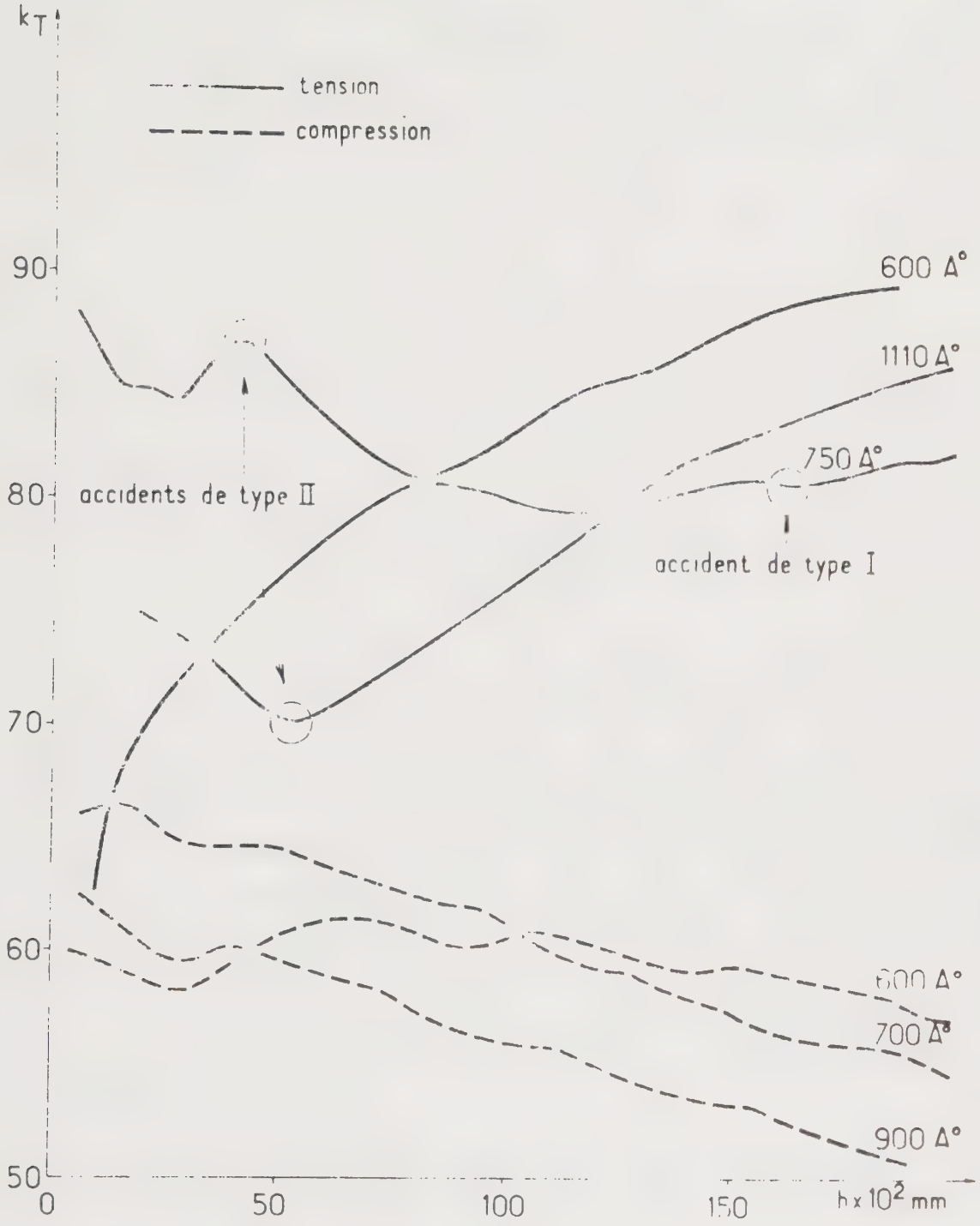


Figure 34 : Variation du coefficient de jauge en fonction de la flèche à 77 K.

Sur la figure 34, nous avons retraduit, pour les couches les plus minces, ces variations de résistance en variation de k_T en fonction de la flèche h. Les accidents observés sur la figure 33 apparaissent encore plus nettement ; il en existe de deux types ayant des amplitudes différentes : les accidents de type I sont observés sur toutes les couches et correspondent à de faibles variations de k_T ; les accidents de type II sont uniquement observés sur les couches de 750 Å et 1120 Å (voir fig. 34), ils sont caractérisés par un fort changement de pente dans la courbe $k_T = f(h)$.

1.2 - Interprétation des résultats -

Les variations discontinues du coefficient de jauge en fonction de l'épaisseur et de la contrainte font penser à des effets liés à la quantification de l'énergie transverse dans les couches très minces.

Nous savons (chapitre I) que dans le cas des couches quantifiées, l'énergie transverse des électrons comptée à partir du fond de la bande de conduction s'exprime par :

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m^*_{e3} d^2} n^2 \qquad n \text{ entier}$$

De même l'énergie transverse des trous en prenant l'origine au sommet de la bande de valence est :

$$E'_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m^*_{t3} d^2} p^2 \qquad p \text{ entier}$$

1.2.1 - Interprétation de la variation du coefficient de jauge en fonction de l'épaisseur -

Compte tenu des valeurs respectives de m^*_{e3} et m^*_{t3} données au chapitre I et du fait que les mesures de k_T ont été effectuées à la température ambiante, nous pourrons en première approximation négliger la quantification dans la bande de valence, les niveaux étant plus serrés que dans la bande de conduction et leurs distances inférieures à kT.

L'épaisseur critique d_o du film mince est alors définit par :

$$\Delta_o = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m^*_{e3} d_o^2} + E_F^t \qquad (8)$$

Sous déformation nous avons une nouvelle valeur du recouvrement Δ_o^c, nous pouvons lui faire correspondre une épaisseur critique d'_o telle que :

$$\Delta_o^c = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m^*_{e3} d'^2_o} + E_F^t \qquad (9)$$

Lors de la déformation, nous avons une modification du recouvrement de bandes mais la variation de l'énergie de Fermi des trous est faible car le niveau de Fermi reste voisin du sommet de la bande de valence. Nous prendrons dans les relations (8) et (9) cette énergie de Fermi égale à celle du matériau massif. De plus nous admettrons que lors de la déformation la position des sous-bandes d'énergie reste inchangée dans la bande de conduction ; cette hypothèse sera confirmée par la suite.

1.2.1.1 - Couche d'épaisseur d supérieure à d_o -

SANDOMIRSKII (14) a calculé dans ce cas le nombre de porteurs à basse température :

$$\frac{n}{n_\infty} = \frac{1}{4}\left(\frac{d_o}{d}\right)\left[\frac{d}{d_o}\right]\left\{6\,\frac{d^2}{d_o^2} - \left(\left[\frac{d}{d_o}\right]+1\right)\left(2\left[\frac{d}{d_o}\right]+1\right)\right.$$

$\left[\frac{d}{d_o}\right]$: partie entière de d/d_o

n_∞ : nombre de porteurs d'une couche d'épaisseur infinie.

Sous déformation nous avons une variation de l'épaisseur critique qui d'après les relations (8) et (9) est :

$$\delta (d_o) = d'^3_o \frac{m^*_{e3}}{\pi^2 \hbar^2} (\Delta^c_o - \Delta_o)$$

Or nous avons aussi :

$$\Delta^c_o = \Delta_o + E_1 \varepsilon x$$

D'où :

$$\delta (d_o) = d'^3_o \frac{m^*_{e3}}{\pi^2 \hbar^2} E_1 \varepsilon x \qquad (10)$$

Nous allons calculer la variation du nombre de porteurs liée à la variation de l'épaisseur critique, soit :

$$\frac{\delta n}{n} (d_o) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{d}\right) \left[\frac{d}{d'_o}\right] \left\{ - \frac{6 d^2}{d'^2_o} - \left(\left[\frac{d}{d'_o}\right] + 1 \right) \left(2 \left[\frac{d}{d'_o}\right] + 1 \right) \right\}$$

D'où :

$$\frac{\delta n}{n} = - \frac{\left[\frac{d}{d'_o}\right] \left\{ 6d^2 + \left(\left[\frac{d}{d'_o}\right] + 1 \right) \left(2 \left[\frac{d}{d'_o}\right] + 1 \right) d'^2_o \right\} d_o d'_o}{\left[\frac{d}{d_o}\right] \left\{ 6d^2 - \left(\left[\frac{d}{d_o}\right] + 1 \right) \left(2 \left[\frac{d}{d_o}\right] + 1 \right) d^2_o \right\}}$$

$$x \frac{m^*_{e3}}{\pi^2 \hbar^2} E_1 \varepsilon x + \frac{\delta n_\infty}{n_\infty} \qquad (11)$$

Dans la suite du calcul nous ne tiendrons pas compte du terme $\frac{\delta n_\infty}{n_\infty}$ qui est indépendant de l'épaisseur.

Dans cette expression figure deux variables qui sont $\mathcal{E}_x$ et d ; nous considérons $\mathcal{E}_x$ fixe et faisons varier d. Sur la figure 35 a nous avons tracé $\frac{\delta n}{n_\infty} = f(d)$ pour un $\mathcal{E}_x$ donné. Les variations de $\frac{\delta n}{n}$ présentent des discontinuités de grande amplitude pour des valeurs de d multiples de d_o et des discontinuités de plus faible amplitude pour les valeurs de d multiples de d'_o. Dans le même modèle de SANDOMIRSKI (14), la mobilité est donnée par :

$$\frac{\mu}{\mu_\infty} = \frac{d}{d_o} \times \frac{2}{2\left[\frac{d}{d_o}\right] + 1}$$

La variation de mobilité que nous calculons est alors :

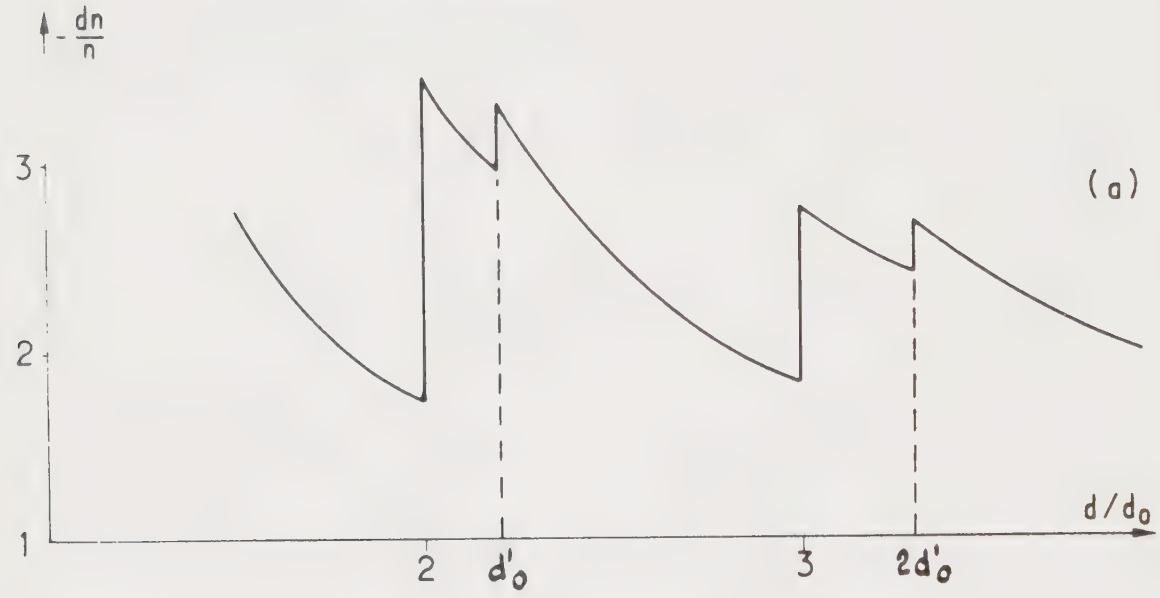
$$\frac{\delta\mu}{\mu} = - \frac{2\left[\frac{d}{d_o}\right] + 1}{2\left[\frac{d}{d'_o}\right] + 1} \; d_o \; d'_o \; \frac{m^*_{e3}}{\pi^2 \; \hbar^2} \; E_1 \; \mathcal{E}_x \qquad (12)$$

Sur la figure 35b nous avons tracé $\frac{\delta\mu}{\mu}$ pour le même $\mathcal{E}_x$ que précédemment. La courbe présente encore des discontinuités pour les valeurs multiples de d_o et de d'_o.

Les relations (11) et (12) permettent de tracer $\frac{\delta R}{R}$ (fig.35c) cette variation est à comparer à celle du coefficient de jauge en fonction de l'épaisseur (fig. 30). Les variations observées sur k_T à 300 K sont du même type et se marquent en particulier par des transitions au voisinage de d_o, $2d_o$ et $3d_o$; la valeur de d_o dans notre cas est voisine de 400 Å.

Figure 35 : Variations théoriques à très basse température

a) du nombre de porteurs -



b) de la mobilité -

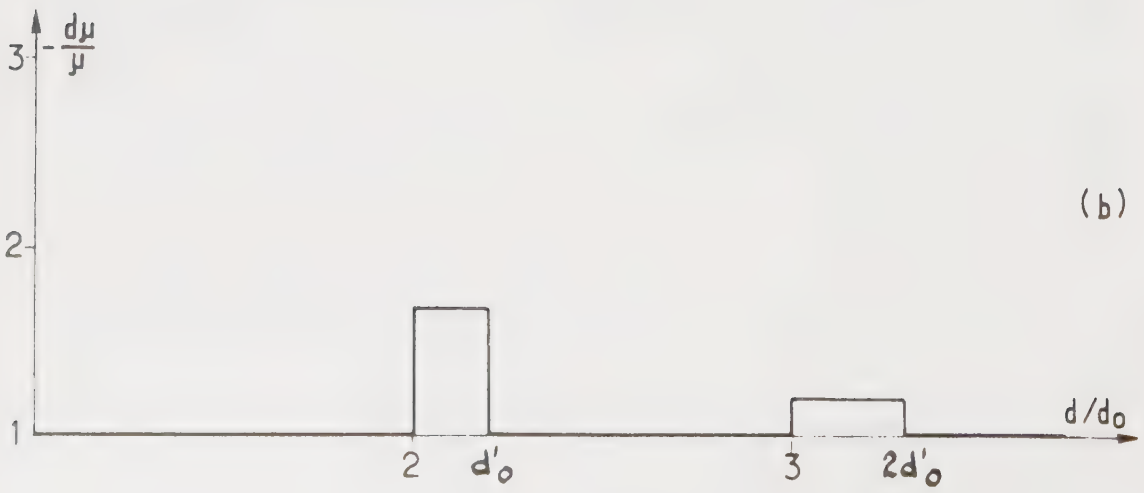
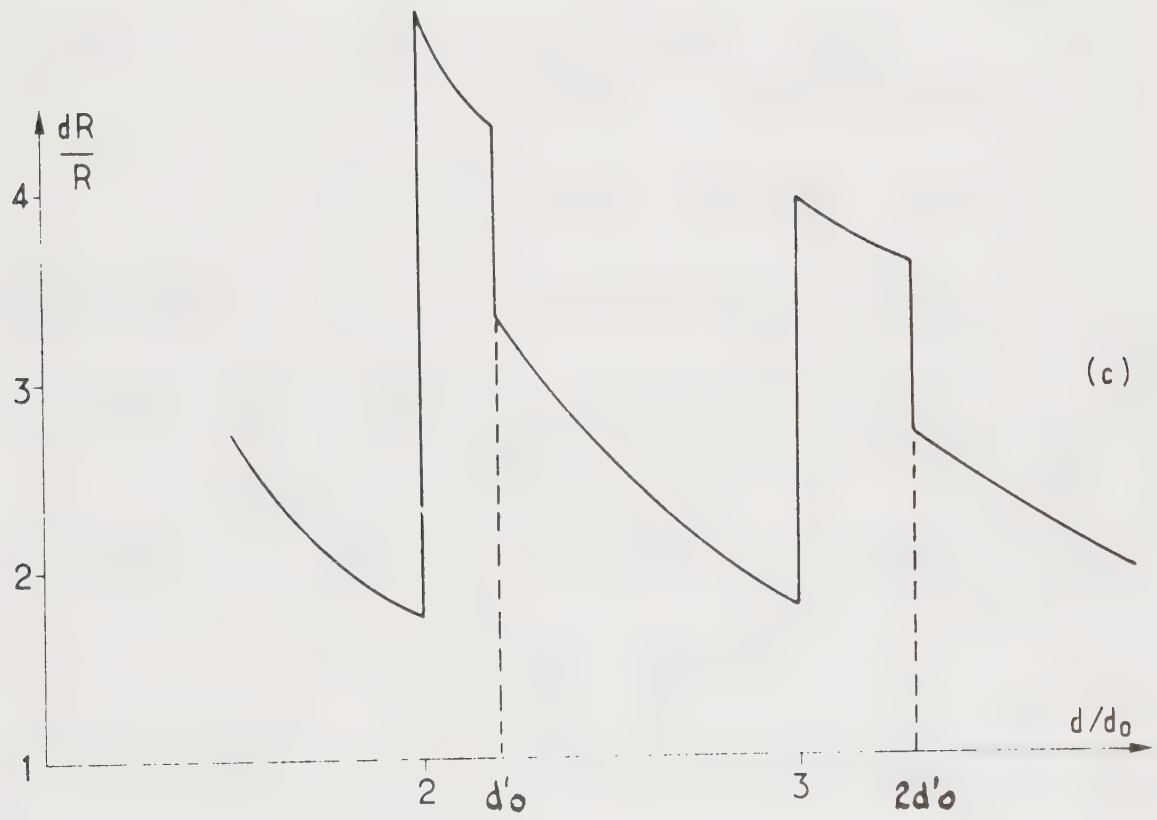


Figure 35 : (suite)

c) de la résistance -



On peut remarquer que les variations du coefficient de jauge sont plus proches de celles de $\frac{\delta n}{n}$ que celles de $\frac{\delta R}{R}$; ceci permettrait d'expliquer le minima de faible amplitude observé au voisinage de 600 Å. On peut également penser qu'à 300 K les effets de surface sur les mobilités sont faibles par rapport aux effets de volume et par conséquent l'effet de la quantification sur les mobilités est négligeable à cette température.

1.2.1.2 - Couche d'épaisseur d inférieure à d_o -

Pour une couche d'épaisseur d inférieure à d_o, la première sous-bande de conduction est située au-dessus du niveau de Fermi ; il apparait donc une bande interdite dont la valeur est :

$$\Delta' = \Delta_o \left(\frac{d_o^2}{d^2} - 1\right)$$

Le nombre de porteurs est une fonction exponentielle de cette bande interdite et s'exprime par :

$$n = \frac{3\ k\ TA}{\Delta_o} \frac{d_o}{d} \exp\left[-\frac{\Delta_o}{2kT}\left(\frac{d_o^2}{d^2} - 1\right)\right]$$

A : constante qui dépend des masses efficaces des électrons et des trous.

Nous calculons encore la variation du nombre de porteurs qu'entraine la variation de l'épaisseur critique, soit :

$$\frac{\delta n}{\delta(d_o)} = \frac{3\ kTA}{\Delta_o} \frac{1}{d} \exp\left[-\frac{\Delta_o}{2kT}\left(\frac{d_o^2}{d^2} - 1\right)\right] - \frac{3\ kTA}{\Delta_o} \frac{d_o}{d} \frac{2\ \Delta_o\ d_o}{2\ kT\ d^2} \exp\left[-\frac{\Delta_o}{2kT}\left(\frac{d_o^2}{d^2} - 1\right)\right]$$

D'où :

$$\frac{\delta n}{n} = \frac{E_1\ \varepsilon_x}{2\ \Delta_o} - \frac{d_o^2\ E_1\ \varepsilon_x}{2\ kT\ d^2} \qquad (13)$$

Sachant que $k_T \simeq \frac{\delta n}{n \mathcal{E} x}$ nous obtenons :

$$k_T = \frac{E_1}{2 \Delta_o} - \frac{d_o^2}{d^2} E_1 \quad x \frac{1}{d^2}$$

Sur la figure 36 nous avons tracé $k_T = f\ (1/d^2)$; la loi définie par la relation (13) est bien vérifiée pour les couches d'épaisseur d inférieure à 300 Å.

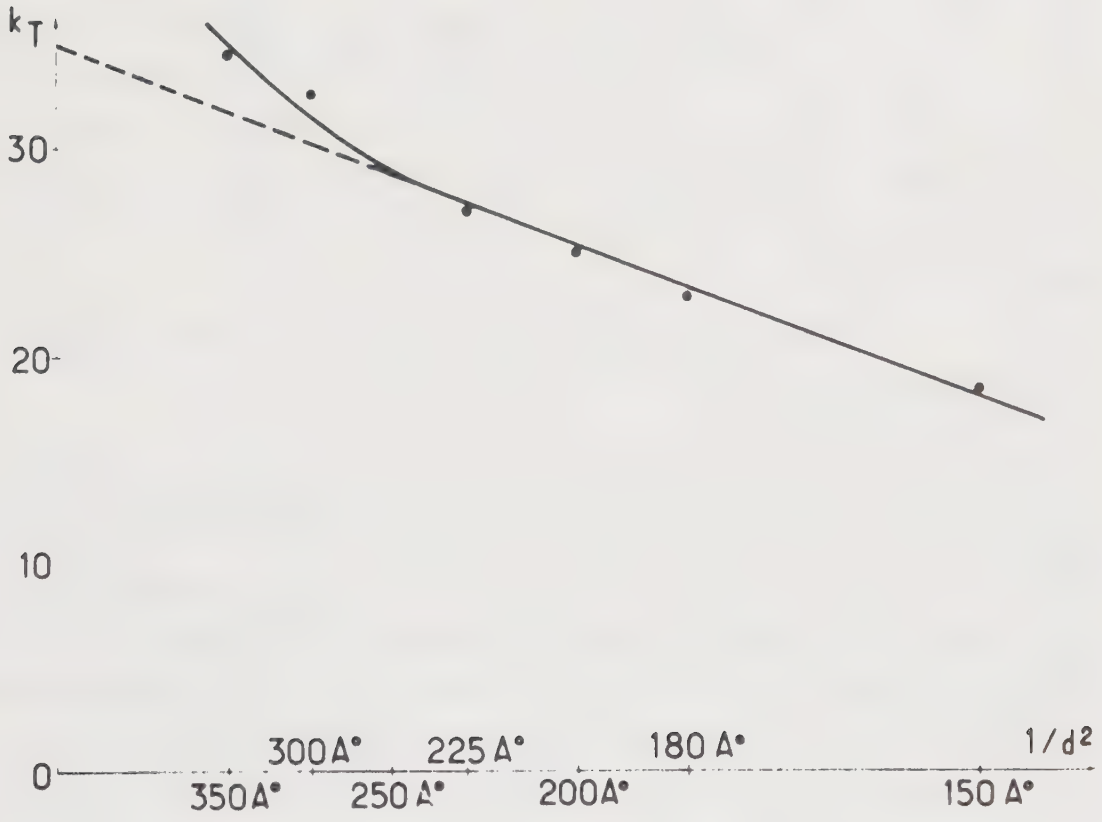


Figure 36 : Variation du coefficient de jauge en fonction de $1/d^2$ pour les couches d'épaisseur $d < d_o$.

Au-délà de 300 Å, la bande interdite est trop faible devant kT à latempérature ambiante pour avoir un nombre de porteurs qui satisfasse à une loi exponentielle.

Par l'intersection de la droite expérimentale avec l'axe des ordonnées, nous pouvons avoir accés à la valeur du potentiel de déformation. Nous obtenons ainsi E_1 = 2,5 eV pour une valeur de recouvrement Δ_o = 36 meV.

Pour les couches quantifiées la valeur de E_1 est liée à la variation de la position des sous-bandes d'énergie en fonction de la déformation, alors que dans les couches non quantifiées E_1 est liée à la variation de la bande de conduction elle-même. Dans les deux cas nous obtenons des valeurs de potentiel de déformation très proches (E_1 = 2,45 eV pour les couches non quantifiées, cf chapitre IV).

Ceci prouve donc que lors de la déformation, la position des sous-bandes d'énergie reste inchangée dans la bande de conduction et que c'est elle qui se déplace. L'hypothèse que nous avions faite est donc bien vérifiée.

1.2.2 - Variation du coefficient de jauge en fonction de la contrainte -

Nous allons dans ce cas utiliser la relation (11) en considérant d fixe et εx variable. Nous aurons une discontinuité dans la fonction $\frac{\delta n}{n} = f(\varepsilon x)$ chaque fois que la partie entière de $\frac{d}{d'_o}$ change de valeur. Physiquement cela correspond au passage d'une sous-bande d'énergie d'une position au-dessus du niveau de Fermi sans contrainte à une position au-dessous du niveau de Fermi sous contrainte, ou inversement suivant le sens de la contrainte.

Posons $\left[\frac{d}{d'_o}\right] = q$ et $d = ad_o$ a est une constante pour une épaisseur donnée.

D'où :

$$\left[\frac{d}{d'_o}\right] = \left[a\ \frac{d_o}{d'_o}\right] = q$$

Nous avons en tenant compte de (8) et (9) :

$$\frac{1}{d'^2_o} - \frac{1}{d^2_o} = \frac{2\, m^*_{e3}}{\pi^2\, \hbar^2}\, E_1\, \mathcal{E}_x$$

Soit :

$$\frac{d_o^2}{d'^2_o} = \frac{2\, m^*_{e3}}{\pi^2\, \hbar^2}\, E_1\, \mathcal{E}_x\, d_o^2 + 1$$

D'où la relation :

$$\mathcal{E}_x = \frac{\pi^2\, \hbar^2}{2\, m^*_{e3}\, E_1} \left(\frac{q^2}{d^2} - \frac{1}{d_o^2} \right) \quad (14)$$

Pour une épaisseur donnée d, la relation (14) fournit les valeurs de $\mathcal{E}_x$ pour lesquelles la fonction $\frac{\delta n}{n} = f(\mathcal{E}_x)$ présente des discontinuités.

Nous pouvons écrire une relation analogue pour les trous en remplaçant m^*_{e3} par m^*_{t3} et d_o par l'épaisseur caractéristique d_1 correspondant à la quantification des trous.

Sur la figure 37, nous avons tracé les valeurs de $\mathcal{E}_x$, pour lesquelles se produisent les accidents, en fonction de $1/d^2$ pour les électrons et les trous en prenant $d_o = 400$ Å et $d_1 = 50$ Å.

Les droites obtenues correspondent aux différentes sous-bandes d'énergie, leur intersection avec l'axe des abcisses donne des valeurs multiples de d_o et de d_1.

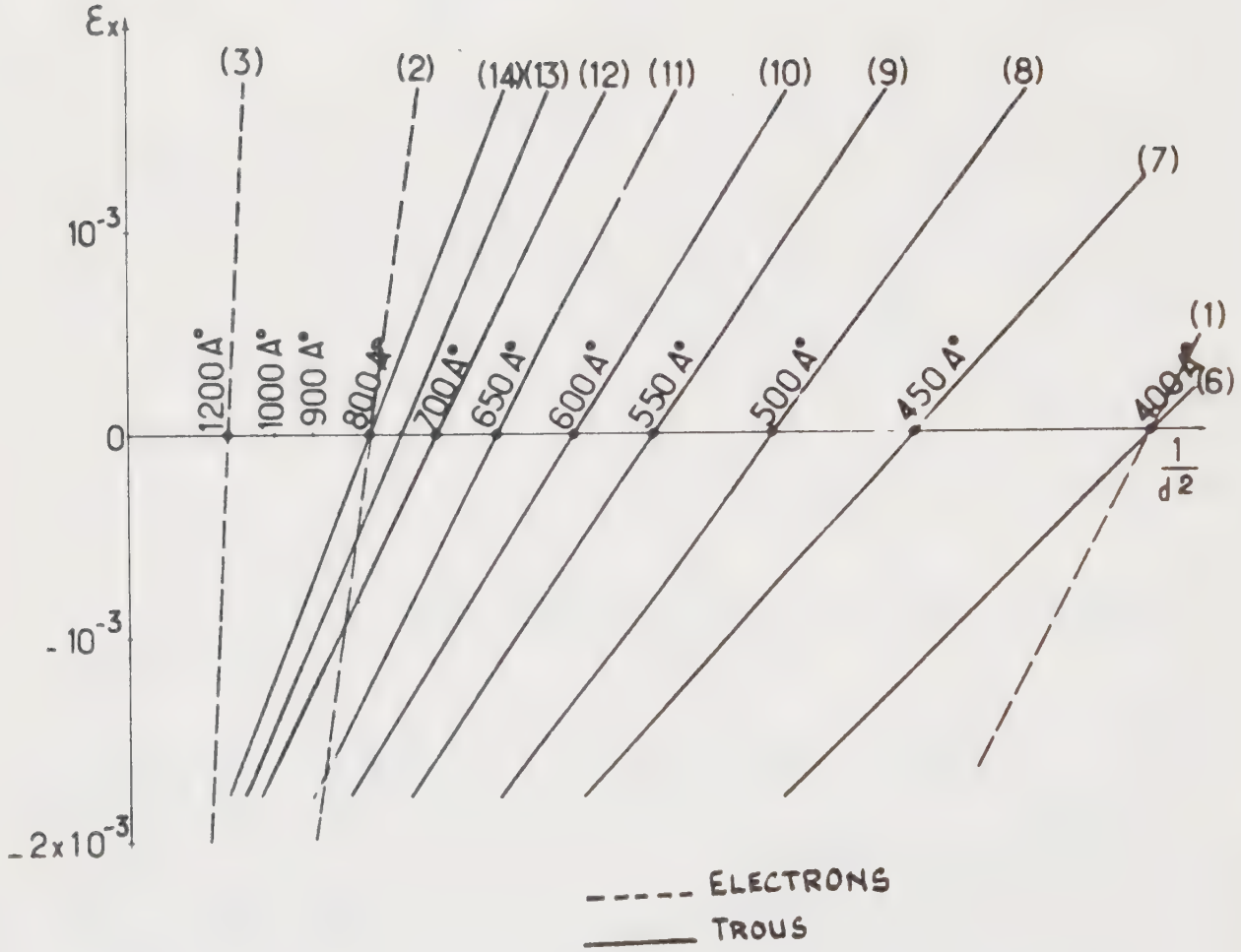


Figure 37 : Variations théoriques en fonction de $1/d^2$, des valeurs de ε_x pour lesquelles se produisent les accidents dans les courbes $k_T = f(\varepsilon_x)$

Nous avons reporté sur la figure 38, les variations en fonction de $1/d^2$ des valeurs de flèche h pour lesquelles nous observons des accidents dans les courbes $k_T = f(h)$ à 77 K. Il est intéressant de remarquer que les points expérimentaux s'alignent sur des droites et que la périodicité observée (intersection avec l'axe des abcisses) est de l'ordre de 45 Å.

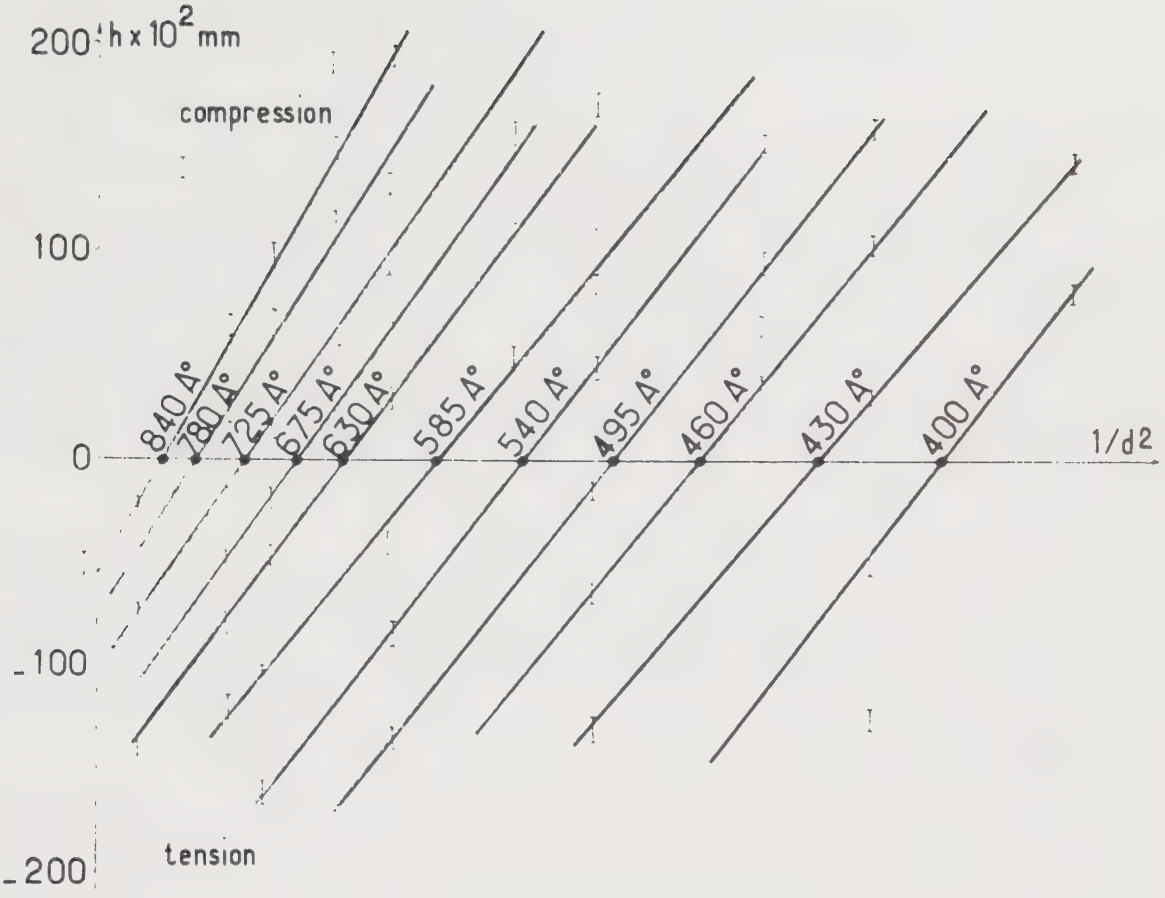


Figure 38 : Variation en fonction de $1/d^2$ des valeurs de flèche h pour lesquelles on observe les accidents dans les courbes $k_T = f(h)$ à 77 K.

Nous pouvons l'attribuer à la quantification des trous dans la bande de valence ; la masse efficace des trous correspondant à la périodicité observée est de 1,4 m_o en prenant E_F^t = 11 meV. Cette valeur est voisine de celle trouvée par FESENKO (37) par des mesures de conductivité en fonction de l'épaisseur. Les accidents de type II observés sur les couches de 750 Å et 1120 Å (voir fig.34) correspondent vraisemblablement à la quantification des électrons : celle-ci n'est visible que pour les couches d'épaisseur voisine de d_o, $2d_o$ comme le montrent les courbes théoriques de la figure 37.

2 - MESURES de CONDUCTIVITE de COUCHES MINCES de BISMUTH et de BISMUTH-ANTIMOINE en COURS d'EVAPORATION -

Les effets de taille quantiques dans le bismuth ont déjà été mis en évidence par des mesures de conductivité. La plupart du temps ces mesures se font sur des couches d'épaisseur décroissante ; mais la réalisation de couches d'épaisseur très voisine pose des difficultés. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de mettre en évidence les effets de taille quantiques dans les couches de bismuth et de bismuth-antimoine par des mesures de conductivité en cours d'évaporation. Il est à noter qu'à notre connaissance ces effets de taille quantiques dans les couches minces de bismuth-antimoine n'avaient pas encore été mis en évidence.

2.1 - Méthode expérimentale -

Sur un substrat en verre, nous préparons préalablement deux contacts à l'indium. Ces contacts sont reliés à un circuit extérieur comprenant : une alimentation en courant et un enregistreur à défilement rapide dans le temps (figure 39).

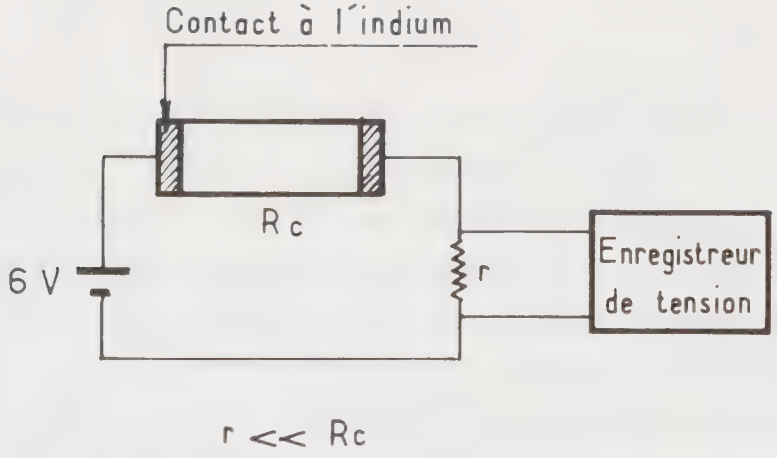


Figure 39 : Schéma de montage pour la mesure de conductivité en cours d'évaporation.

Les mesures se font en prenant la tension aux bornes d'une résistance fixe r très inférieure à la résistance de couche R_c. Le courant dans le circuit est proportionnel à $1/R_c$, la tension aux bornes de r sera proportionnel à $1/R_c$ donc à σ d, où σ est la conductivité de la couche et d son épaisseur.

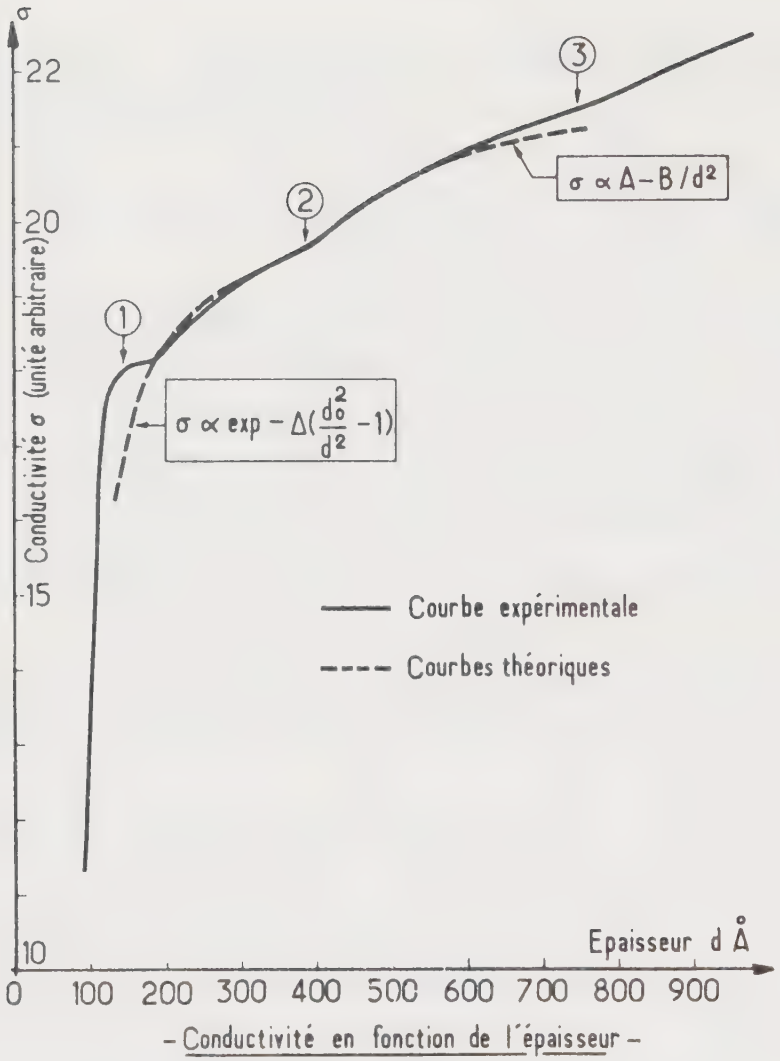
Les méthodes de contrôle d'évaporation utilisées (cf chapitre II) nous permettent de maintenir constante la vitesse d'évaporation des matériaux et par là de connaitre à chaque instant l'épaisseur de la couche. Connaissant la variation d'épaisseur de la couche au cours du temps, nous pourrons tracer σ en fonction de l'épaisseur d.

2.2 - Courbe conductivité-épaisseur d'une couche mince de bismuth -

La figure 40 montre la courbe obtenue pour une couche dont l'épaisseur finale est de 1 200 Å. On peut remarquer l'existence de trois accidents (38) :

- Le premier se produit pour une épaisseur d'environ 150 Å. Nous pensons pouvoir l'attribuer au passage d'une couche de type granulaire -où la conduction pourrait se faire par effet tunnel entre ilôts- à une couche continue.

- Le second a lieu vers 400 Å et le troisième vers 800 Å. La périodicité en fonction de l'épaisseur fait penser à des effets de taille quantiques.



- Conductivité en fonction de l'épaisseur -

Figure 40 : conductivité en fonction de l'épaisseur

La zone de 1 à 2 (voir figure 40) correspondrait à un état semi-conducteur de la couche. Dans cet état semi-conducteur, en supposant que le temps de relaxation est proportionnel à l'épaisseur (13), la conductivité est une fonction exponentielle de la bande interdite :

$$\sigma = c^{te} \exp\left[- \Delta_o \left(\frac{d_o^2}{d^2} - 1 \right) \right]$$

On peut voir sur la figure 40, que la variation de conductivité en fonction de l'épaisseur est effectivement très proche de cette loi exponentielle.

Au contraire, pour les épaisseurs supérieures à d_o, le calcul montre qu'à très basse température (13), la conductivité varie en $1/d^2$. On le vérifie encore sur la figure tant que d est inférieure à $1,4\ d_o$.

2.3 - Effets de taille quantiques dans les couches minces de bismuth-antimoine -

Nous avons effectué des mesures de conductivité en cours de dépôts pour les couches minces de bismuth-antimoine pour différents pourcentages d'antimoine. Nous nous sommes intéressés à des pourcentages inférieurs à x_{sc} ; le but de la mesure étant de déterminer d_o en fonction du pourcentage x.

Sur la figure 41, nous donnons les courbes conductivité-épaisseur pour deux pourcentages différents. Nous observons toujours l'existence de l'accident 1 correspondant au passage d'une couche de type granulaire à une couche continue. Les autres accidents (2,3 et 4) ont lieu pour des épaisseurs multiples de d_o ; la valeur de d_o augmente avec le pourcentage d'antimoine.

Nous savons (cf chapitre I) :

$$d_o = \frac{\pi \hbar}{\sqrt{2\, m^*_{e3}\, E^e_F}}$$

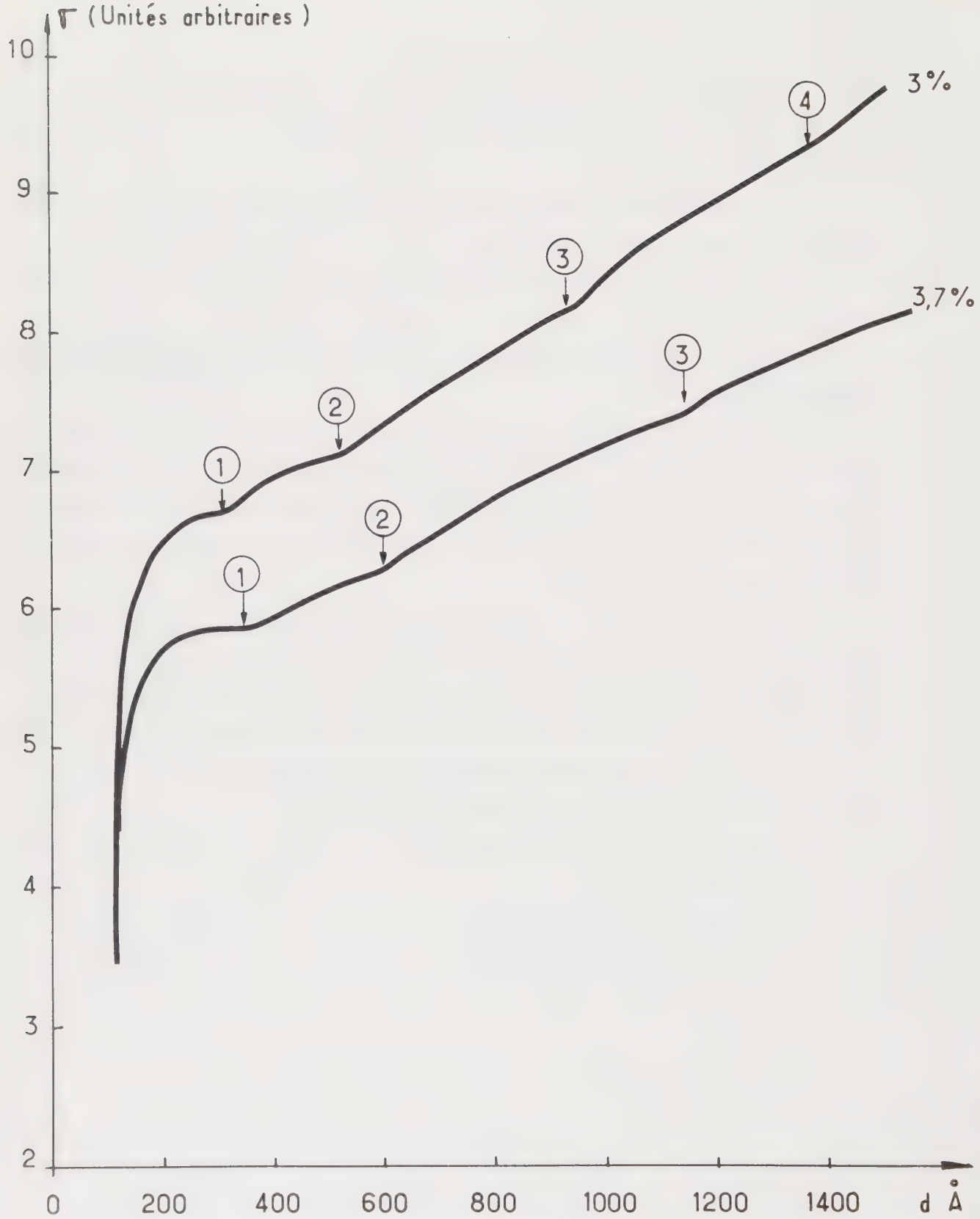


Figure 41 : Courbes conductivité-épaisseur de couches minces de bismuth-antimoine

L'augmentation de d_o avec le pourcentage est liée à une diminution de l'énergie de Fermi.

Le tableau ci-dessous donne la valeur de d_o en fonction du pourcentage d'antimoine.

% Sb	0	3 %	3,7 %	4,4 %
d_o	400 Å	510 Å	600 Å	940 Å

Nous avons vu que pour les couches non-quantifiées de Bi-Sb (chapitre IV), le passage à l'état semi-conducteur a lieu pour un pourcentage x_{sc} compris entre 5,5 % et 6 %. Pour les couches quantifiées, ce passage a lieu à une épaisseur d_o qui est fonction du pourcentage d'antimoine. Nous pouvons donc tracer le diagramme représentant le passage à l'état semi-conducteur ; ce diagramme est semblable à celui donné au chapitre I (figure 42) ; mais nous pouvons maintenant donner des valeurs quantitatives de x_{sc} et de d_o.

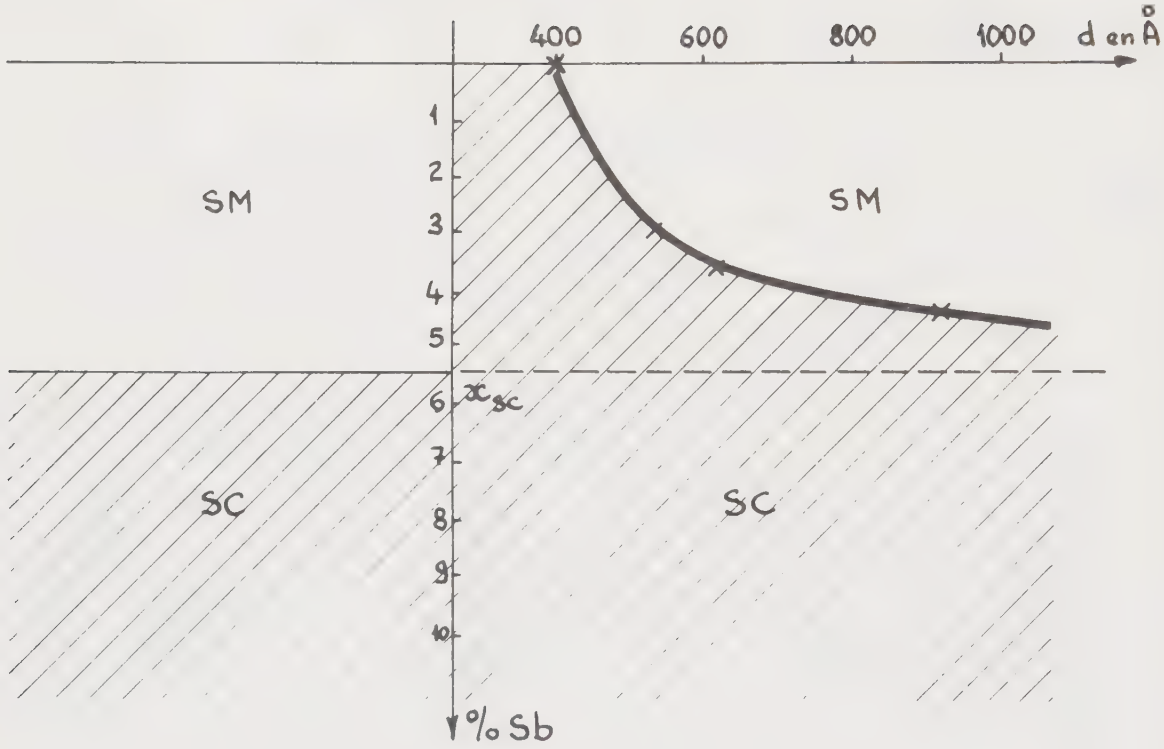


Figure 42 : Diagramme représentant le passage de l'état semi-métallique à l'état semi-conducteur

(SM : semi-métallique - SC : semi-conducteur)

- C O N C L U S I O N -

L'étude expérimentale des modifications apportées à la structure de bandes du bismuth nous a permis de montrer que les propriétés d'un tel matériau en couches minces ne peuvent se déduire de celles du massif. Les modifications qu'entrainent l'addition d'antimoine, l'effet d'une déformation et l'effet de l'épaisseur permettent de préciser trois centres d'intérêts principaux à ce travail, qui sont :

1) Réalisation d'alliages en couches minces -

La méthode mise au point a permis de réaliser des couches reproductibles d'alliages bismuth-antimoine d'épaisseur et de composition données. Elle consiste à contrôler l'évaporation de deux constituants provenant de deux sources différentes. Cette méthode est tout à fait générale et devrait permettre de réaliser des alliages binaires de différents matériaux. Nous pourrions aussi envisager la seule utilisation de l'analyseur de gaz pour contrôler l'évaporation des deux constituants.

2) Réalisation d'un semi-conducteur à faible bande interdite et variable -

Nous avons vu que la structure de bande des alliages bismuth-antimoine varie de façon remarquable en fonction du pourcentage d'antimoine. Ce matériau permet donc de passer de façon continue de l'état semi-métallique à l'état semi-conducteur. La bande interdite dans cet état semi-conducteur peut atteindre une valeur voisine de 15 meV. On dispose en plus d'un matériau qui peut, lorsqu'il est en couche très mince, présenter une bande interdite de largeur variable pour des épaisseurs inférieures à une certaine épaisseur critique d_o. La valeur de d_o est de 400 Å dans les couches minces de bismuth et peut atteindre une valeur voisine de 1000 Å pour des couches minces de bismuth-antimoine contenant plus de 4 % d'antimoine.

Nous avons donc deux facteurs, d'une part l'antimoine, et d'autre part l'épaisseur, qui permettent d'obtenir un semi-conducteur à bande interdite variable.

3) Obtention d'un coefficient de jauge élevé -

L'étude faite sur l'élastorésistance des couches minces de bismuth montre que la valeur du coefficient de jauge dépend des directions de la déformation et du champ électrique. Dans une couche polycristalline, nous tenons compte de l'orientation arbitraire des cristallites dans le plan de la couche pour calculer une variation moyenne du recouvrement des bandes sous déformation. L'intérêt des mesures d'élastorésistance réside aussi dans le fait que le coefficient de jauge ne dépend pratiquement que de la variation du nombre de porteurs sous déformation et permet donc d'avoir un accés direct à la variation du recouvrement de bandes sans connaitre les valeurs de mobilité.

La variation discontinue du coeff icient de jauge en fonction de l'épaisseur des couches et de l'intensité de la contrainte appliquée, nous montre que les effets d'une déformation constituent une méthode de choix pour mettre en évidence les effets de taille quantiques dans les couches minces.

Les valeurs élevées du coefficient de jauge pour des épaisseurs voisines de 400 Å d'un bismuth pur et pour des alliages de bismuth-antimoine contenant 4 % d'antimoine, sont intéressantes pour différentes applications.

Les modifications des propriétés des couches minces de bismuth par l'addition d'antimoine et l'effet d'épaisseur, nous permettent d'envisager un certain nombre d'études nouvelles. Nous n'avons pu, en particulier étudier de façon complète l'influence de la mobilité et des tailles de grains sur les propriétés électriques de couches minces de bismuth-antimoine.

Le pouvoir thermoélectrique des alliages bismuth-antimoine massifs est élevé ; il serait donc intéressant d'étudier l'effet du pourcentage d'antimoine sur le pouvoir thermoélectrique de ces alliages en couches minces. Cette même étude pourrait aussi servir à mettre en évidence l'influence de l'épaisseur, et plus particulièrement les effets de taille quantiques dans les couches minces de bismuth-antimoine, sur le pouvoir thermoélectrique.

- LISTE des PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISES -

d : épaisseur de la couche

d_o : épaisseur critique de la quantification des électrons

d'_o : épaisseur critique sous déformation

d_1 : épaisseur critique de la quantification des trous

E_F^e : énergie de Fermi des électrons

E_F^t : énergie de Fermi des trous

Eg : bande interdite dans les alliages Bi-Sb

E_1 : énergie de la première sous-bande d'électrons

E'_1 : énergie de la première sous-bande des trous

h : flèche prise par le support sous déformation

k : constante de Boltzmann

k_T : coefficient de jauge

m^*_{ei} : masse efficace des électrons

m^*_{ti} : masse efficace des trous

n : nombre d'électrons

p : nombre de trous

R_H : constante de Hall

T : contrainte exercée sur le support

x : pourcentage d'antimoine (pourcentage atomique)

$\delta L/L$: variation de longueur de la couche

$\delta n/n$: variation du nombre de porteurs sous déformation

$\delta R/R$: variation de résistance de la couche

ε_i : déformation de la couche

σ : conductivité de la couche

ρ : résistivité de la couche

μ_i : mobilité des électrons

ν_i : mobilité des trous

m_{ij} : tenseur d'élastorésistance

Δ : valeur du recouvrement dans les couches de bismuth-antimoine

Δ' : valeur de la bande interdite dans les couches quantifiées de bismuth

Δ_o : recouvrement des bandes de valence et de conduction du bismuth

Δ_o^c : recouvrement sous contrainte

- B I B L I O G R A P H I E -

(1) - SHOENBERG (D.), Progress in low temperature Physics, Vol.2 ch. 8

(2) - BARGHAVA (R.N) Phys. Rev.1967, 156, 3, 785-797

(3) - LAX (B), Bull. Am. Phys. Soc. 1960, 5, 167

(4) - THOMPSON (N), Proc.Roy.Soc. (London) 1936, A 155, 111

(5) - HEINE (V), Pro. Roy. Soc. (London) 1956, A 69, 513

(6) - JAIN (A.L), Phys. Rev. 1959, 114, 6, 1518-1528

(7) - BRANDT (N.B), SVISTOVA (E.A) and VALEEV (R.G) Sov. Phys. JETP, 1969, 28, 2, 245-254

(8) - IVANOV (G.A) and POPOV (A.M) Sov. Phys. Sol. State, 1964 5, 9, 1754-1761

(9) - DUGUE (M), Phys. Stat. Sol. 1965, 11, 149, 158

(10) - BRANDT (N.B) and SHCHEKOCHIKHINA (V.V) Sov. Phys. JETP 1962, 14, 5, 1008-1014

(11) - HEBEL (L.C) and SMITH (G.E) Phys. Letters, 1964, 10, 273

(12) - GOLIN (S) Phys. Rev. 1963, 176, 3, 830-832

(13) - LE TRAON (J.Y) Thèse de doctorat d'état, ROUEN (1971)

(14) - SANDOMIRSKII (V.B) Sov. Phys. JETP 1967, 25, 1, 101-106

(15) - ALLEN (M) Phys. Rev. 1932, 42, 848; 1935, 49, 248

(16) - KOIKE (R) and KUROKAWA (H) Japan J. Applied Phys. 1966, 5, 6, 503-510

(17) - HUET Conférence au G.A.M.A.C - Juin 1967

(18) - BATE (R.T), DROBISH (W.E) and EINSPRUCH (N.G) Phys. Rev. 1966, 149, 2, 485-489

(19) - GRANVEAUD (M) Onde Electrique 1968, 493, 316-323

(20) - SMITH (C.S) Sol. State Phys. Vol. 6, p. 243

(21) - KEYES (R.W) Phys. Rev. 1956, 104, 665
(22) - JAIN (A.L) and JAGGI (R) Phys. Rev. 1964, 135, 3 A, 708-710
(23) - STECKELMACHER (W) Thin film microélectronic Edited L. HOLLAN (chapmann and LTD)
(24) - LE CONTELLEC (M) - LE TRAON (J.Y) et RICHARD (J), le vide, Mai-Juin 1970, 141-145
(25) - HUET, Thèse de doctorat d'état CAEN (1960)
(26) - Mmes RIOU et TARTEVET, Note technique interne, CNET
(27) - ABELES et MEIBOON (S) Phys. Rev. 1956, 101, 2, 544-550
(28) - MARCHAND (A) - DUPART (E) - Mc CLURE (J) Mat. Res. Bull. 1968, 3, 971-982
(29) - BRANDT (N.B) and PONOMAREV (V.G) Sov. Phys. JETP 1966, 23, 2, 244-246
(30) - OGRIN (Y.F) - LUTSKII (V.M) - ARIFOVA (M.V) - KOVALEV (V.J) SANDOMIRSKII (V.B) - ELINSON (M.I) - Sov. Phys. JETP 1968 26, 4, 714-717
(31) - GOGADZE (G.A) et KULIK (I.O) Sov. Phys. State 1970, 11, 8 1962
(32) - KOMMIK (Y.F) et BUKHSTAB (E.I) Sov. Phys. JETP 1968, 27, 1, 34
(33) - TAVGER (B.A) et DEMIKHOVSKII (V.Y) Sov. Phys. Sol. State 1962, 5, 2, 469
(34) - COMBET (H.A) et LE TRAON (J.Y) Sol. State Comm. 1968,6,85-87
(35) - LE TRAON (J.Y) et COMBET (H.A) J. de Phys. 1969, 30, 5-6 419-426
(36) - LE CONTELLEC (M) - LE TRAON (J.Y) - COMBET (H.A) J. de Phys. à paraitre en juillet 1971
(37) - FESENKO (E.P) Sov. Phys. Sol. State 1970, 11, 9, 2135
(38) - LE TRAON (J.Y) et LE CONTELLEC (M) Comm. au Congrès international de couches minces à CANNES (1970)

Vu : Le Président de la Thèse

M. LE BOT

Vu : Le Directeur de la Thèse

M. SCHMOUKER

VU et APPROUVE

RENNES, le

Le Directeur de L'U.E.R.

VU et PERMIS d'IMPRIMER

RENNES, le

Le Président de l'Université de RENNES

C. CHAMPAUD